
I. *Thermochemische Untersuchungen;
von Julius Thomsen.¹⁾*

IV. Ueber die Säuren des Bor, Silicium, Titan, Zinn und Platin und die entsprechenden Fluor- und Chlorverbindungen.

Die Säuren des Bor, Silicium, Titan und Zinn gehören zu denjenigen, für welche die Basicität noch sehr unsicher ist, und deren Aequivalent nur auf theoretischem Wege abgeleitet worden ist. Diese Säuren sind bis jetzt noch nicht auf thermischem Wege von andern Experimentatoren untersucht worden, und selbst ich habe vor 15 Jahren nur (diese Annalen Bd. 91, S. 98) die Borsäure und Kieselsäure einer vorläufigen Untersuchung unterworfen.

1. Die Borsäure.

Die Neutralisationsversuche mit der Borsäure sind wie die schon besprochenen Versuche ausgeführt und umfassen die Reaction von $\frac{1}{3}$ bis 6 Aequivalenten Borsäure (B O^3) auf ein Aequivalent Natron. Die Concentration der Lösungen war $\text{Na} + 300\text{H}$ und $\text{B} + 300\text{H}$; in den Versuchen No. 102 bis 103, wo Borsäure auf doppelt borsaures Natron wirkte, ist die Concentration $\text{Na B}^2 + 400\text{H}$ und $\text{B} + 200\text{H}$. In dem nachstehenden Detail der Versuche haben alle Zeichen dieselbe Bedeutung wie vorher.

1) Die drei ersten Abtheilungen dieser Arbeit finden sich in Bd. 138, S. 65, 205 und 497 dies. Annal.

(Na Aq, $\frac{1}{3}\ddot{\text{B}}$ Aq)

No.	a	b	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro. Aeq.
96	$\ddot{\text{B}}$ 225 ^{gr}	Na 675 ^{gr}	$\left\{ \begin{array}{l} 18,2 \\ 18,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,140 \\ 18,218 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,630 \\ 18,355 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,455 \\ 19,260 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 863^{\circ} \\ 857 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4} \end{array} \right\}$	3440 ^c

(Na Aq, $\frac{2}{3}\ddot{\text{B}}$ Aq)

97	360	540	$\left\{ \begin{array}{l} 18,8 \\ 18,8 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,350 \\ 18,350 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,368 \\ 18,210 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,870 \\ 19,765 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1359 \\ 1369 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	6820
----	-----	-----	--	--	--	--	--	---	------

(Na Aq, $\ddot{\text{B}}$ Aq)

98	450	450	$\left\{ \begin{array}{l} 18,2 \\ 17,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,900 \\ 16,830 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,425 \\ 17,250 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,491 \\ 18,865 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1672 \\ 1663 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \end{array} \right\}$	10005
----	-----	-----	--	--	--	--	--	---	-------

(Na Aq, $\frac{4}{3}\ddot{\text{B}}$ Aq)

99	Na 386	$\ddot{\text{B}}$ 514	$\left\{ \begin{array}{l} 17,8 \\ 17,8 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,000 \\ 17,885 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,245 \\ 18,063 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,750 \\ 19,605 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1475 \\ 1470 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	10307
----	--------------------	--------------------------	--	--	--	--	--	---	-------

(Na Aq, $\frac{5}{3}\ddot{\text{B}}$ Aq)

100	337,5	562,5	$\left\{ \begin{array}{l} 18,5 \\ 18,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,055 \\ 18,030 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,903 \\ 18,723 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 20,052 \\ 19,933 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1335 \\ 1339 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{5} \end{array} \right\}$	10696
-----	-------	-------	--	--	--	--	--	---	-------

(Na Aq, $2\ddot{\text{B}}$ Aq)

101	300	600	$\left\{ \begin{array}{l} 19,0 \\ 19,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,300 \\ 18,420 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,790 \\ 18,455 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,975 \\ 19,800 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1229 \\ 1238 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{5} \end{array} \right\}$	11101
-----	-----	-----	--	--	--	--	--	---	-------

(Na $\ddot{\text{B}}^2$ Aq, $2\ddot{\text{B}}$ Aq)

102	$\text{Na } \ddot{\text{B}}^2$ 450	450	$\left\{ \begin{array}{l} 18,4 \\ 18,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,640 \\ 16,665 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,380 \\ 18,375 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,750 \\ 18,760 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 221 \\ 221 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	1768
-----	---------------------------------------	-----	--	--	--	--	--	---	------

(Na $\ddot{\text{B}}^2$ Aq, $4\ddot{\text{B}}$ Aq)

103	300	600	$\left\{ \begin{array}{l} 18,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,580 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,355 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,655 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 206 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{12} \end{array} \right\}$	2472
-----	-----	-----	--	--	--	--	---	--	------

Die Berechnung der Versuche geschieht nach der gewöhnlichen Formel

$$r = a(t_e - t_a) + (b + p)(t_e - t_s) + \frac{a^2}{450} q,$$

indem hier $p = 13^{\text{er}}$ und $q = 0$.

Die Resultate verglichen mit meinen älteren Bestimmungen sind die folgenden:

m	(Na Aq, m B Aq)	
	neue Versuche	ältere Versuche
$\frac{1}{4}$	3440 ^e	3632 ^e
$\frac{1}{2}$	6820	7272
1	10005	10024
$\frac{3}{4}$	10307	10472
$\frac{5}{8}$	10696	.
2	11101	11320
4	12869	.
6	13573	.

Die älteren Versuche, bei welchen ich bei weitem nicht die Genauigkeit erwarten konnte, welche ich jetzt erreiche, stimmen doch sehr gut mit den neuen Versuchen.

Wenn man aus der Wärmeentwicklung bei der Neutralisation das Aequivalent der Borsäure ableiten will, dann muß man es, entsprechend der gewöhnlichen Annahme, als BO^3 annehmen; denn bei der Neutralisation des Natrons mittelst Borsäure steigt die Wärmeentwicklung fast proportional der Säuremenge bis diese BO^3 gegen ein Aequivalent Natron beträgt. Von diesem Punkte an fällt plötzlich der Zuwachs der Wärmeentwicklung bei steigender Säuremenge auf 10 bis 11 Proc. der vorhergehenden, und es ist demnach für BO^3 ein Bruch in der Linie, welche graphisch die Wärmeentwicklung darstellt. Ein ähnliches Verhalten haben alle die schon besprochenen Säuren gezeigt; sobald der Neutralisationspunkt erreicht worden ist, entsteht eine plötzliche Aenderung in der Wärmetönung.

Die Wärmeentwicklung durch einen Ueberschufs von Borsäure steigt allmählich mit der Menge der Säure; bei 2 Aequ. Borsäure beträgt sie 11 Proc. und bei 6 Aequiva-

lenten 35 Proc. mehr als die Neutralisationswärme; die Wärmeentwicklung scheint sich einem Maximum zu nähern, das aber wohl bedeutend höher liegt als dasjenige für 6 Aequ. Säure.

Dafs die Borsäure eine schwache Säure ist, zeigt schon ihr ganzes chemisches Verhalten, und es wird auch auf thermischem Wege völlig bekräftigt. Ich habe die *Avidität* der Säure auf gewöhnlichem Wege bestimmt durch die Einwirkung der Säure auf schwefelsaures Natron und umgekehrt durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf borsaures Natron. Im ersten Falle zeigt sich, dafs die Borsäure fast gar nicht auf schwefelsaures Natron wirkt, im letzten Falle, dafs die Schwefelsäure die Borsäure fast vollständig aus ihrer Verbindung mit dem Natron verdrängt. Die Versuche sind die folgenden:

(Na \bar{S} Aq, \bar{B} Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
104	20,2	20,390	19,935	20,150	-8 ^c	{ $\frac{1}{4}$	-33 ^c
	20,2	20,160	19,940	20,045	-3		

(Na \bar{B} Aq, \bar{S} Aq)

105	20,2	21,055	20,882	21,925	883	{ $\frac{1}{4}$	5268 ^c
	20,2	20,920	20,448	21,630	873		

Es ist in den Versuchen No. 104 $p = 13^{\text{er}}$ und $q = 0$; in den Versuchen No. 105 ist $p = 10^{\text{er}}$ und $q = 12^{\text{c}}$; in allen Versuchen ist $a = b = 450^{\text{er}}$.

Dafs die *Avidität* der Borsäure sehr gering ist, geht aus diesen Versuchen hervor; sie läßt sich aber nicht genau bestimmen. Nach dem früher Entwickelten sollte die Differenz der Resultate No. 104 und 105 gleich seyn der Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Borsäure; man findet nun

$$15689^{\text{c}} - 10005^{\text{c}} = 5684^{\text{c}}$$

$$5268^{\text{c}} - (-33^{\text{c}}) = 5301^{\text{c}}.$$

Die letzte Differenz fällt demnach etwas niedriger aus als die

erste, etwa um $2\frac{1}{2}$ Proc. der Neutralisationswärme. Es ist dieses ein Verhalten, das ich bei mehreren schwachen Säuren beobachtet habe, und das darauf hindeuten scheint, daß die entgegengesetzten Zersetzungen nicht genau denselben Grad erreichen. Ich werde später darauf zurückkommen.

2. Die Kieselsäure.

Die Untersuchungen über das thermische Verhalten der Kieselsäure sind mit Schwierigkeiten verknüpft wegen der Leichtigkeit, mit welcher die gelöste Kieselsäure coagulirt, sobald sie sich in neutraler Lösung befindet. Die Neutralisationsversuche wurden theils mit gelöster, theils mit gelatinirter Kieselsäure angestellt; es zeigte sich, was mich anfangs überraschte, daß kein bemerkungswerther Unterschied in der Neutralisationswärme stattfindet, man mag gelöste oder gelatinirte Säure anwenden. Ebenso zeigte sich keine Wärmeentwicklung, wenn ich die Kieselsäure im Calorimeter selbst coaguliren liefs. Es scheint dieses alles darauf hindeuten, daß die latente Lösungswärme der Kieselsäure jedenfalls sehr gering ist, was wahrscheinlich auch der Fall ist mit allen sich gelatinös ausscheidenden Körpern.

Die Kieselsäurelösung wurde aus einer Lösung von reinem kieselsaurem Natron, dessen Zusammensetzung aufs genaueste bestimmt worden war, dargestellt, indem die zur Sättigung des Natrons nöthige Menge Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wurde. Die so gebildete Lösung, die für jedes Aequivalent Kieselsäure 133, 200 oder 400 Aequivalente Wasser enthielt, wurde im Calorimeter mit verschiedener Menge Natronlösung behandelt und die Wärmeentwicklung bestimmt. Gewöhnlich coagulirte die Kieselsäurelösung nach Verlauf von 20 bis 30 Minuten, und der zweite der für jede Reaction gemachte Versuch ist deshalb größtentheils mit coagulirter Kieselsäure angestellt; es stellte sich kein bemerkbarer Unterschied in der Wärmetönung für diese zwei Zustände der Kieselsäure heraus.

Das Detail der Versuche ist das folgende:

(Na Aq, $\frac{1}{4}$ Si Aq)

No.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>T</i>	<i>t_a</i>	<i>t_b</i>	<i>t_c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	pro Aeq.	
106	Na 450	Si 450	{	20,0	19,525	19,670	19,970	349 ^e	{ $\frac{1}{4}$	1364 ^e
				20,0	19,550	19,618	19,940	333		

(Na Aq, Si Aq)

107	450	450	{	20,2	19,450	20,082	20,505	679	{ $\frac{1}{4}$	2692
				20,2	19,465	20,065	20,490	667		

(Na Aq, $\frac{2}{3}$ Si Aq)

108	450	530	{	20,1	19,578	20,620	21,125	938	{ $\frac{1}{4}$	3772
				20,0	19,745	20,645	21,230	948		

(Na Aq, 2 Si Aq)

109	450	450	{	21,0	21,060	21,322	21,765	531	{ $\frac{1}{8}$	4232
				21,0	20,950	21,150	21,620	527		

(Na Aq, 3 Si Aq)

110	300	600	{	20,9	20,665	20,962	21,510	594	{ $\frac{1}{2}$	5332
				18,5	18,200	18,540	19,070	591		

(Na Aq, 4 Si Aq)

111 112	300	600	{	20,0	20,075	19,440	20,250	553	{ $\frac{1}{12}$	6534
				20,1	20,020	19,435	20,210	536		

(Na Aq, 6 Si A)

113 114	300	600	{	20,0	20,125	19,968	20,480	426	{ $\frac{1}{18}$	7956
				20,0	19,935	19,783	20,330	458		

Es ist in diesen Versuchen $p = 9,7^{\text{gr}}$ und $q = 10^{\text{e}}$.

In den Versuchen No. 111 bis 114 wurde ein ganz eigenthümliches Phänomen beobachtet. Die Temperatur t , wurde wie gewöhnlich abgelesen, etwa 1 Minute nach stattgefundenener Mischung der Flüssigkeiten; kurz nachher trat in allen vier Versuchen ein ziemlich plötzliches Herunter-

gehen der Temperatur ein, und diese wurde dann wieder constant einige Hundertelgrade unter der Temperatur t_a . Ich kann mir dieses Phänomen nicht anders erklären als durch Eintreten einer Molecularänderung in der Kieselsäure durch den Einfluss des Natrons, ein Auftreten eines andern isomeren Zustandes. Dieses Verhalten wurde nicht in den 10 ersten Versuchen beobachtet, und die isomere Umänderung scheint demnach nur einzutreten, wenn das Aequivalentverhältniss der Kieselsäure zum Natron 4 oder darüber ist. Die beobachteten Temperaturen t_d sind unten angegeben, ebenso wie die daraus abgeleiteten Werthe.

No.	t_d	r	pro Aeq.
111	20,210	517*	} 6126°
112	20,175	504	
113	20,440	389	
114	20,300	431	} 7390

Es ist demnach bei der Reaction in den Versuchen No. 111 bis 112 eine Absorption von 408° und in den Versuchen No. 113 bis 14 eine Absorption von 566° eingetreten.

Die Unsicherheit, mit welcher die Resultate bezüglich der Neutralisation der Kieselsäure stets behaftet seyn werden, veranlassten mich einige Monate später die Versuche mit einer aufs Neue dargestellten und analysirten Lösung zu wiederholen. Das Detail dieser Versuche war folgendes:

(Na Aq, $\frac{1}{2}$ Si Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_s	r	s	pro Aeq.
115)	Na 450	Si 450	{	18,4	18,655	18,535	18,955	338°	{ $\frac{1}{2}$ 1342°
116)				18,4	18,620	18,452	18,890	333	

Na Aq, Si Aq)

117	450	450	{	18,4	18,730	19,332	19,725	639	{ $\frac{1}{2}$ 2538
				18,4	18,490	19,220	19,540	630	

(Na Aq, $\frac{2}{3}$ Si Aq)

118	450	450	{	18,4	18,385	18,970	19,130	418	{ $\frac{1}{3}$ 3324
				18,4	18,362	18,985	19,120	413	

(Na Aq, 2 Si Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
	Na	Si							
119	450	450	{ 18,5 18,5	{ 18,138 18,190	{ 18,938 18,825	{ 19,135 19,105	{ 549 ^c 551	{ $\frac{1}{8}$	4400 ^c

(Na Aq, 4 Si Aq)

120	300	600	{ 18,6 18,6	{ 18,775 18,455	{ 19,420 19,335	{ 19,785 19,630	{ 532 540	{ $\frac{1}{12}$	6432
121									

Es ist in diesen Versuchen wie vorher $p = 9,7^{\text{er}}$ und $q = 10^{\text{e}}$.

Auch in diesen Versuchen zeigten sich *isomere Umänderungen in der Kieselsäurelösung*. Erstens beobachtete ich in den Versuchen No. 120 bis 121 ganz wie bei den oben beschriebenen Versuchen eine ziemlich plötzliche Abnahme der Temperatur der Mischung, nachdem sie schon einige Zeit auf der Temperatur t_c gestanden hatte; es betrug die Absorption pro Aequivalent Natron 270^c. Zweitens beobachtete ich in den Versuchen No. 115 bis 116, daß die Temperatur der Mischung einige Zeit constant blieb, etwa 0^o,1 unter der Temperatur t_c , welche sie dann ziemlich plötzlich erreichte, wodurch eine Wärmeentwicklung von 368^c pro Aeq. Natron eintrat. Bei dem entsprechenden Versuche No. 106 habe ich dieses Phänomen übersehen und nur das Maximum abgelesen.

Das ganze Phänomen erhält durch diese Wirkungen in entgegengesetzter Richtung ein höheres Interesse; wenn die Kieselsäuremenge *klein* ist ($\frac{1}{2}$ Aeq.), tritt erst eine schwächere Wärmeentwicklung ein, welcher aber bald eine zweite *Wärmeentwicklung* folgt; umgekehrt, wenn die Kieselsäuremenge *groß* wird (4 bis 6 Aeq.), tritt eine Wärmeentwicklung ein, auf welche nach kurzer Zeit eine *Absorption* folgt. In den obigen Resultaten ist das Maximum angegeben: das Minimum berechnet sich aus folgenden Zahlen:

No.	<i>t.</i>	<i>r</i>	pro Aeq.
115	18,860	253 ^e	} 974 ^e
116	18,780	234	
120	18,765	514	
121	19,600	513	} 6162

Die Resultate der beiden Versuchsreihen weichen etwas von einander ab; es ist wohl aber kaum zu vermeiden, daß solche Abweichungen eintreten, theils wegen der Schwierigkeit des Versuches selbst, theils wegen der eintretenden Isomeriephänomene. Die Resultate selbst und deren Mittel sind die folgenden.

α	(Na Aq, α Si Aq)		Mittel
$\frac{1}{2}$	1364 ^e	1342 ^e	1353 ^e
1	2692	2538	2615
$\frac{3}{2}$	3772	3324	3548
2	4232	4400	4316
3	5332	.	5332
4	6534	6432	6483
6	7956	.	7956

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die *Kieselsäure* ein von den übrigen besprochenen Säuren ganz abweichendes Verhalten zeigt; denn bei diesen zeigte sich eine Wärmeentwicklung, die der Säuremenge proportional wächst, bis diese ein Aequivalent gegen ein Aequivalent Natron beträgt; aber nach eingetretener Neutralisation hört dann die Wärmeentwicklung fast ganz auf, oder es tritt gar eine Wärmeabsorption ein.

Bei der *Kieselsäure* ist es ganz anders; freilich zeigt sich die Wärmeentwicklung ziemlich proportional der Säuremenge, bis diese ein Aequivalent (Si O_2) gegen ein Aequivalent Natron erreicht hat, aber sie fährt fort mit steigender Säuremenge und erreicht bei 6 Aequ. *Kieselsäure* eine Gröfse, die über 3mal so groß ist als bei 1 Aequ. Säure, und das Maximum scheint bei weitem noch nicht erreicht bei dieser Gröfse. Die graphische Darstellung des Phänomens zeigt

uns eine hyperbolische Curve, deren Asymptote sich noch bedeutend von dem erreichten Maximum 7956° entfernt.

Die Wärmeentwicklung bei 6 Aequ. Kieselsäure ist etwa nur die Hälfte derjenigen, welche wir als Neutralisationswärme der übrigen Säuren beobachtet haben, und die Neutralisationswärme der Kieselsäure bei 1 Aequ. Säure ist nur $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ derjenigen der übrigen Säuren. Von allen übrigen schon besprochenen Säure zeigt nur die Cyanwasserstoffsäure eine so geringe Neutralisationswärme wie die Kieselsäure; aber bei ihr ist das Maximum mit einem Aequivalent Säure erreicht, bei dieser steigt die Wärmeentwicklung fortwährend sehr bedeutend.

Ein Uebergang zwischen den übrigen Säuren und der Kieselsäure bildet gewissermaassen die Borsäure; bei dieser erkennt man aber deutlich die eintretende Neutralisation bei dem Verhältniß von 1 Aequ. Säure gegen 1 Aequ. Natron, denn von diesem Punkte an, wo die Wärmeentwicklung 10005° oder 4mal so viel als die entsprechende der Kieselsäure beträgt, steigt die Wärmeentwicklung nur etwa $\frac{1}{10}$ so stark wie vorher, und bei 6 Aequivalenten Borsäure ist sie nur etwas über $\frac{1}{3}$ gestiegen, während wir bei 6 Aequ. Kieselsäure eine 3mal so grofse Wärmeentwicklung als die Neutralisationswärme gefunden haben.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dafs die *Kieselsäure keinen bestimmten Neutralisationspunkt besitzt*, was auch mit der gewöhnlichen chemischen Erfahrung übereinstimmt. Wir haben in diesen Versuchen nur mit Massenwirkungen zu thun, analog denjenigen, welche ich später bei den Versuchen über das Verhalten der Schwefelsäure zum Wasser besprechen werde. Es sind dieses die *chemischen Wirkungen nach unbestimmten Proportionen*, wie sie in der Berthollet'schen Theorie hervortreten. Die Wärmeentwicklung, welche den Procefs begleitet, ist eine hyperbolische Function, die ein bestimmtes Maximum erreichen kann für $x = \infty$. Derartige Functionen lassen sich mit einer gewissen Approximation durch eine rechtwinklige Hyperbel

ausdrücken, deren einer Zweig durch den Anfangspunkt des Coordinatensystems geht, und deren Formel demnach

$$y = \frac{x C}{x + n}$$

wird, worin n und C constante Gröfsen sind. Ich habe schon in der Abhandlung I gezeigt, dafs die Wärmeabsorption bei der Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaures Natron sich durch eine solche Formel hinlänglich befriedigend ausdrücken läfst, und ich werde jetzt zeigen, dafs sie auch auf obige Zahlenwerthe angewendet werden kann, obgleich die Approximation hier nicht so grofs werden kann wegen der bei diesen Versuchen unvermeidlichen Fehler.

Durch die Methode der kleinsten Quadrate findet man für die Function

$$y = (\text{Na Aq}, x \text{ Si Aq}),$$

x die Anzahl der Aequivalente Kieselsäure bezeichnet

$$C = 13410^{\circ}$$

$$n = 4,27$$

und es berechnen sich dann folgende Werthe.

x	Versuch	Formel	Abweichung
$\frac{1}{2}$	1353 ^e	1406 ^e	+ 53 ^e
1	2615	2545	- 70
$\frac{3}{2}$	3548	3487	- 61
2	4316	4279	- 37
3	5332	5535	+203
4	6483	6488	+ 5
6	7956	7838	-118

Für die Werthe $x = 3$ und 6 sind die numerischen Abweichungen die grössten; es sind aber eben diese Werthe, welche nur durch die eine Versuchsreihe bestimmt worden sind und deshalb auch ungenauer seyn müssen als die übrigen, welche als Mittel aus zwei Versuchsreihen hervorgehen; die grösste Abweichung beträgt aber dennoch nur 4 Procent. Der Werth $C = 13410^{\circ}$ zeigt, dafs die Wärmeentwicklung noch weit über die schon beobachtete steigen kann, wenn x oder die Kieselsäuremenge wächst, denn es ist 13410° die Wärme für $x = \infty$. Es hat einiges Interesse,

dafs der Werth 13410° mit der Neutralisationswärme der meisten Säuren zusammenfällt.

Die Avidität der Kieselsäure ist fast Null, denn es entsteht bei der Reaction von 1 Aequ. Kieselsäure auf 1 Aequ. Chlornatrium (Versuch No. 122) eine Wärmeabsorption von nur 40°, während bei vollständiger Zersetzung des Chlornatriums eine Absorption von etwa 11000° eintreten würde; die Avidität der Kieselsäure ist demnach, ebenso wie die der Borsäure, höchstens ein Paar Tausendstel derjenigen der Chlorwasserstoffsäure.

Die Kieselsäure ist bekanntlich bedeutend leichter löslich in einer Flüssigkeit, welche freie Chlorwasserstoffsäure enthält als in Wasser. Neutralisirt man mittelst Chlorwasserstoffsäure genau eine Lösung des kieselsauren Natrons, so coagulirt die Lösung selbst bei sehr starker Verdünnung oft schon nach einigen Minuten: ist dagegen ein Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure vorhanden, so bleibt Kieselsäure Tage lang in der Lösung. Es war demnach nothwendig zu untersuchen, ob eine thermische Reaction zwischen der Kieselsäure und der Chlorwasserstoffsäure stattfindet. Es wurde deshalb eine neutrale Lösung von Kieselsäure mit Chlorwasserstoffsäure vermischt und die eintretende Wärmeveränderung bestimmt. Ich gebe hier das Detail dieses Versuches und desjenigen zur Bestimmung der Avidität der Kieselsäure.

(Na Cl Aq, Si Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
122	21,6	21,965	20,625	21,265	-11°	}	- 40°
	21,6	21,890	22,100	21,975	- 9		

(H Cl Aq, Si Aq)

123	21,8	21,650	22,058	21,890	+40	}	+162
	21,8	21,712	21,850	21,815	+41		

Es ist $a = b = 450^{\text{er}}$; $p = 9,7^{\text{er}}$ und $q = 10^{\text{er}}$.

Der Versuch No. 123 zeigt, dafs bei der Reaction von Chlorwasserstoffsäure auf Kieselsäure nach gleichen Aequi-

valenten eine schwache Wärmeentwicklung, 162° pro Aequ., stattfindet.

Das *Siliciumchlorid* zersetzt sich bekanntlich unter bedeutender Wärmeentwicklung durch Wasser; ich habe durch den folgenden Versuch den Werth

$$(\text{Si Cl}_2, \text{Aq}) = 34620^\circ$$

gefunden. Es wurde eine durch *A* bezeichnete Menge Chlorsilicium in 900^{gr} Wasser gelöst. Die Berechnung des Versuches geschieht nach der Formel

$$9027 (t_c - t_a) \cdot \frac{85,1}{A},$$

worin 85,1 das Aequivalent des *Siliciumchlorids* ist. Das Detail ist folgendes

$$(\text{Si Cl}_2, \text{Aq})$$

No.	<i>A</i>	<i>T</i>	<i>t_a</i>	<i>t_b</i>	<i>t_c</i>	<i>r</i>	pro Aeq.
124	^{gr} 2,820	^o 16,6	^o 16,8	^o 16,645	^o 17,907	1148	34643 ^c
	3,685	16,8	16,8	16,580	18,228	1899	34617

3. Die Zinnsäure.

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildet das destillierte Zinnchlorid, welches zur Zersetzung mit Wasser eine klare Lösung von Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäure bildet. Wird eine solche Lösung mit 1,2 und 4 Aequivalenten Natron versetzt, so läßt sich aus der entstehenden Wärmeentwicklung das Verhalten der Zinnsäure zur Chlorwasserstoffsäure einerseits und zum Natron anderseits berechnen. In den unten angegebenen Versuchen No. 125 bis 127 habe ich gefunden

<i>α</i>	(Sn Cl ₂ Aq, α Na Aq)
1	12976 ^c
2	25639
4	30720

In dem ersten dieser Versuche, wo 1 Aequ. Natron auf Zinnchloridlösung reagirt, entsteht kein Niederschlag von

Zinnsäure; die Flüssigkeit wird aber schwach opalisirend und giebt nach Verlaufe eines Tages einen der Kieselsäure ganz ähnlichen gallertartigen Niederschlag; die Flüssigkeit reagirt noch *stark sauer*. In diesem Falle ist die Wärmeentwicklung 12976° oder 746° geringer als diejenige, welche eintreten würde, wenn die Flüssigkeit nur freie Chlorwasserstoffsäure enthalten hätte, denn für diese Säure ist die Neutralisationswärme 13740° .

In dem zweiten Versuche, wo 2 Aequ. Natron auf Zinnchloridlösung reagiren, wird die Zinnsäure vollständig niedergeschlagen und die Flüssigkeit wird *neutral*; in diesem Falle ist die Wärmeentwicklung 25936° oder doppelt so groß als im vorhergehenden Falle; wäre die Chlorwasserstoffsäure nicht an Zinnsäure gebunden gewesen, müßte die Wärmeentwicklung $2 \times 13740^{\circ}$ gewesen seyn; die Differenz macht 1556° , und diese Größe ist eben der Werth der Reaction von Zinnsäure auf Chlorwasserstoffsäure oder

$$(\text{Sn Aq. } 2\text{H Cl Aq}) = 1556^{\circ}.$$

In dem dritten Versuche, wo 4 Aequ. Natron auf die Zinnchloridlösung reagiren, entsteht eine völlig klare Lösung von *stark alkalischer* Reaction, und die Wärmeentwicklung ist 30720° oder 4784° größer als im zweiten Versuche. Diese Vermehrung der Wärmeentwicklung hat ihren Ursprung in der Reaction der Zinnsäure auf die zwei Aequivalente Natron, welche nicht durch Chlorwasserstoffsäure gebunden werden, und es ist demnach

$$(\text{Sn Aq. } 2\text{Na Aq}) = 4784^{\circ}.$$

Aus dem letzten Resultate ergibt sich, daß die Zinnsäure nur eine geringe Affinität zum Natron hat; sie ist aber doch größer als diejenige der Kieselsäure, denn für diese Säure haben wir oben gefunden

$$(\text{Si Aq. } 2\text{Na Aq}) = 2706^{\circ}.$$

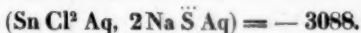
Daß die Zinnsäure ein ähnliches Verhalten gegen Natron wie die Kieselsäure zeigt, ist kaum zu bezweifeln; es ist aber nicht leicht es thermisch nachzuweisen, und ich habe es daher nicht versucht.

Lös-
Zin-
dem
Chl-
steh-
was-
stoff-
träg-
I
Natr-
wass-
Abh-
dure-
ist n-
saur-
gesel-
die
trium-
bera-
Zinn-
Wär-
Zers-
stoff-
No.

I
800
erste-
girt,
zwei-
ken,
Schw-
lung
nach

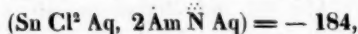
Aus den beiden ersten Versuchen geht hervor, daß die Lösung des Zinnchlorids in Wasser als eine Lösung von Zinnsäurehydrat in Chlorwasserstoffsäure zu betrachten ist; denn die Flüssigkeit verhält sich gegen Natron fast wie freie Chlorwasserstoffsäure, nur ist die bei der Neutralisation entstehende Wärmeentwicklung um etwa 6 Proc. geringer, was von der Affinität der Zinnsäure zur Chlorwasserstoffsäure herrührt, welche wie oben angegeben 1556° beträgt.

Das Verhalten der Zinnsäurelösung gegen schwefelsaures Natron erklärt sich vollständig aus der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron. Ich habe in der Abhandlung I gezeigt, daß dieses Salz in wässriger Lösung durch Chlorwasserstoffsäure theilweise zersetzt wird. Dieses ist nun eben der Fall, wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Natron zu einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser gesetzt wird; durch die Reaction des genannten Salzes auf die Chlorwasserstoffsäure der Lösung bilden sich Chlornatrium und freie Schwefelsäure, und die ihrem Lösungsmittel beraubte Zinnsäure schlägt sich nieder. Die Fällung der Zinnsäure durch schwefelsaures Natron ist deshalb von einer Wärmeabsorption begleitet, welche hauptsächlich von der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Chlorwasserstoffsäure herrührt. Aus den unten angegebenen Versuchen No. 128 bis 129 geht hervor, daß



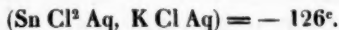
Die ganze Wassermenge beträgt im ersten Versuche 800 Aequivalente und im zweiten 1200 Aequivalente; im ersten Versuch, wo nur 1 Aequ. schwefelsaures Natron reagirt, findet die Fällung der Zinnsäure nur langsam statt, im zweiten Versuche, wo 2 Aequ. schwefelsaures Natron wirken, dagegen schnell. Bekanntlich kann man sich auch der Schwefelsäure und des salpetersauren Ammoniaks zur Fällung der Zinnsäure bedienen, aber die Fällung tritt oft erst nach Verlauf von 24 Stunden oder längerer Zeit ein, wenn

die Zinnsäure modificirt worden ist. Bei der begränzten Zeit, in welcher die calorimetrischen Versuche angestellt werden müssen, ist deshalb in diesen Fällen kaum ein Wärmephänomen zu beobachten. Die unten mitgetheilten Versuche No. 130 bis 131 geben:



die Reaction ist demnach ganz verschwindend klein.

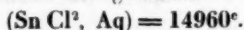
Auf die Lösung des Zinnchlorids in Wasser zeigt ferner die Chlorwasserstoffsäure keine thermische Wirkung; auch eine Lösung von *Chlorkalium* bringt keine bemerkenswerthe thermische Wirkung hervor. Der unten aufgeführte Versuch No. 132 giebt



Dies Verhalten bietet ein größeres Interesse dar, weil bekanntlich das Zinnchlorid mit dem Chlorkalium ein bestimmtes Doppelsalz bildet. Ich untersuchte deshalb die *Bildung des Doppelsalzes*, $\text{Sn Cl}^2 + \text{K Cl}$, etwas näher. Es war für diese Untersuchung nothwendig den calorischen Werth folgender Reactionen zu bestimmen:

- 1) die Zersetzung des Zinnchlorids durch Wasser,
- 2) die Lösung des Chlorkaliums in Wasser,
- 3) die Lösung des Doppelsalzes in Wasser, und
- 4) die Reaction der beiden Chloride auf einander.

Dass die *Reaction des Zinnchlorids auf Wasser* von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet ist, zeigt die unmittelbare Beobachtung: ich habe sie unten, Versuch No. 135 bis 136, bestimmt und gefunden

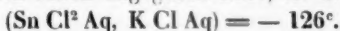


Dies ist zwar eine bedeutende Wärmeentwicklung; sie ist aber weit geringer als bei den anderen Chloriden dieser Gruppe.

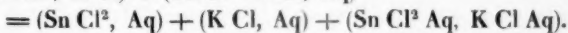
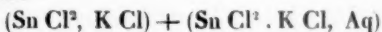
Das *Chlorkalium* löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption, und dasselbe ist der Fall mit dem *Zinnkalium-Doppelchloride*: ich habe in den Versuchen No. 133 bis 134 gefunden



Chlorkalium verbindet sich nicht direct mit Zinnchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf trockenem Wege, und ich konnte deshalb nur die Reaction auf nassem Wege untersuchen; wie ich schon angegeben habe, ist diese Reaction



Während die Reaction der Lösungen nur von einer höchst geringen Wärmeabsorption begleitet ist, muß die Vereinigung der Bestandtheile, wenn sie ohne Mitwirkung des Wassers geschieht, von einer starken Wärmeentwicklung begleitet seyn, wie aus folgender Gleichung hervorgeht.



Die linke Seite der Gleichung drückt die Wärmetönung bei der Reaction des Zinnchlorids und Chlorkaliums und die darauf folgende Auflösung der Verbindung in Wasser aus, die rechte Seite der Gleichung dagegen die Summe der Wärmetönungen, welche eintreten, wenn erst Zinnchlorid und Chlorkalium in Wasser gelöst und die Lösungen dann mit einander vermischt werden. In beiden Fällen sind die Componenten und das Endresultat dieselben, und es findet deshalb die Gleichheit der Wärmetönung statt. Durch Benutzung der oben gegebenen Werthe erhält man



Während die wässrigen Lösungen von Zinnchlorid und Chlorkalium sich ohne bemerkenswerthe Wärmetönung mischen, ist dagegen die Bildung des Salzes auf trockenem Wege von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet; es zeigt dieses, daß das Zinnchlorid-Chlorkalium sich durch Auflösen in Wasser zersetzt, und daß die Lösung aus Zinnsäurehydrat, Chlorwasserstoffsäure und Chlorkalium besteht. In der That zeigt auch die Lösung dieselbe Unbeständigkeit wie diejenige des Zinnchlorids in Wasser.

Ich werde jetzt die experimentellen Grundlagen dieser Untersuchungen mittheilen. Die Buchstaben haben alle dieselbe Bedeutung wie vorher.

(Sn Cl³ Aq, α Na Aq)

No.	α	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
125	1	16,7	16,155	17,625	18,670	1622 ^c	$\frac{1}{3}$	12976 ^c
126	2	16,7	16,215	16,650	18,205	1621	$\frac{1}{18}$	25936
127	4	16,6	16,270	16,302	17,330	960	$\frac{1}{33}$	30720

(Sn Cl³ Aq, α Na S Aq)

128	1	16,7	17,040	17,125	16,800	-247	$\frac{1}{3}$	-1976
129	2	16,8	17,140	17,052	16,813	-247	$\frac{1}{3}$	-3088
		16,7	17,245	16,540	16,665	-193	$\frac{1}{18}$	

(Sn Cl³ Aq, α S Aq)

130	2	16,7	17,323	16,945	17,118	1	$\frac{1}{3}$	8
-----	---	------	--------	--------	--------	---	---------------	---

(Sn Cl³ Aq, α Am N Aq)

131	2	14,8	14,512	14,920	14,682	-23	$\frac{1}{3}$	-184
-----	---	------	--------	--------	--------	-----	---------------	------

(Sn Cl³ Aq, α K Cl Aq)

132	1	16,7	16,790	17,600	17,165	-21	$\frac{1}{3}$	-126
-----	---	------	--------	--------	--------	-----	---------------	------

In allen Versuchen ist $a = b = 450^{\circ}$, $p = 9,7^{\circ}$ und $q = 10^{\circ}$. Das Aequivalent des Zinns ist 59,0, demnach $\text{Sn Cl}^3 = 129,92^{\circ}$.

In den nächsten Versuchen ist die Reaction des Wassers auf Chlorkalium, Zinnchlorid und Zinnchlorid-Chlorkalium bestimmt; es wurde eine abgewogene Menge der Substanzen (in der Tabelle durch A, und ihre Temperatur durch t_a bezeichnet) in 900^{er} Wasser gelöst und die Wärmetönung gemessen; die Versuche sind:

(K Cl, Aq) ¹⁾

No.	A	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
133	18,65	$\left. \begin{smallmatrix} 17,2 \\ 17,1 \end{smallmatrix} \right\}$	$\left. \begin{smallmatrix} 17,1 \\ 17,1 \end{smallmatrix} \right\}$	$\left. \begin{smallmatrix} 17,160 \\ 17,160 \end{smallmatrix} \right\}$	$\left. \begin{smallmatrix} 15,940 \\ 15,940 \end{smallmatrix} \right\}$	$\left. \begin{smallmatrix} -1110 \\ -1110 \end{smallmatrix} \right\}$	$\frac{1}{4}$	-4440°

(Sn Cl², K Cl, Aq)

134	25,28	$\left. \begin{smallmatrix} 15,2 \\ 15,2 \end{smallmatrix} \right\}$	$\left. \begin{smallmatrix} 16,0 \\ 16,0 \end{smallmatrix} \right\}$	$\left. \begin{smallmatrix} 15,855 \\ 15,763 \end{smallmatrix} \right\}$	$\left. \begin{smallmatrix} 15,625 \\ 15,528 \end{smallmatrix} \right\}$	$\left. \begin{smallmatrix} -209 \\ -213 \end{smallmatrix} \right\}$	$\frac{1}{2}$	-1688
-----	-------	--	--	--	--	--	---------------	-------

(Sn Cl², Aq)

135	46,48	16,0	16,2	15,385	21,273	5355		14977
136	47,87	16,0	16,3	15,520	21,569	5502		14942

In den beiden letzten Versuchen geschieht die Berechnung von t_c auf bekannte Weise aus den Beobachtungen

No.	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₅	t ₆
135	21,255	21,280	21,210	21,190	21,165	21,145
136	21,555	21,535	21,515	21,495	21,475	21,460

Die Berechnung der Versuche geschieht dann nach der Formel

$$r = 906,7 (t_c - t_s).$$

Bezeichnet C das Aequivalent der Substanz, so ist $s = \frac{A}{C}$ und das Resultat für das Aequivalent $= \frac{r}{s}$.

4. Die Titansäure.

Die Titansäure eignet sich nicht gut für calorimetrische Untersuchungen, weil sie sich nicht in verdünnter Natronlange löst. Ich habe mich darauf beschränkt, die Reaction des Titanchlorids auf Wasser und diejenige der wässrigen Lösung auf Natron zu untersuchen.

Die Reaction des Titanchlorids auf Wasser ist äußerst heftig, und es sind besondere Vorkehrungen zu treffen, wenn

- 1) Der von Favre und Silbermann für diese Reaction bestimmte Werth ist etwa 12 Proc. zu niedrig: sie finden die latente Lösungswärme für 18^e Chlorkalium gleich 51^e,9 oder für das Aequivalent gleich 3872° (*Ann. de chim. et de phys.* III, V. 37, p. 414).

die Resultate mit Genauigkeit erhalten werden sollen. Wegen der fast explosionsartigen Einwirkung lassen sich auch nicht grössere Quantitäten auf einmal zersetzen. Nach dem unter angegebenen Versuchen No. 137 bis 138 ist die Wärmeentwicklung

$$(\text{Ti Cl}^3, \text{Aq}) = 28933^\circ,$$

oder sehr nahe doppelt so groß wie diejenige des Zinnchlorids. Die Lösung wird nicht ganz wasserhell, weil eine geringe Menge der gebildeten Säure sich ausscheidet.

Die so erhaltene Lösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure wurde mit einer zur Sättigung der gebildeten Chlorwasserstoffsäure nöthigen Menge Natron (2 Aequivalenten) versetzt und die Wärmeentwicklung gemessen. Sie betrug nach den Versuchen No. 139

$$(\text{Ti Cl}^3 \text{ Aq}, 2 \text{ Na Aq}) = 23832^\circ.$$

Bei der Reaction wird die Titansäure ausgeschieden und Chlornatrium gebildet. Der Bildung zweier Aequivalente Chlornatrium entspricht eine Wärmeentwicklung von 27480°, und demnach sollten die fehlenden 3648° der Reaction der Titansäure auf Chlorwasserstoffsäure entsprechen, oder

$$(\text{Ti O}^2 \text{ Aq}, 2 \text{ H Cl Aq}) = 3648^\circ.$$

Wird anstatt 2 Aequ. Natron die doppelte Menge verwendet, so ist die Wärmeentwicklung wohl etwas größer als oben angegeben, aber die Titansäure löst sich selbst nach längerer Zeit nicht vollständig auf, und es kann deshalb die Neutralisationswärme der Titansäure nicht auf diesem Wege bestimmt werden.

Die hieher gehörenden Versuche sind:

$$(\text{Ti Cl}^3, \text{Aq})$$

No.	A	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
137	^{gr} 4,795	^o 15,7	^o 15,5	^o 15,430	^o 17,020	1446°		28950°
138	6,020	15,7	15,5	15,465	17,460	1814		28916

$$(\text{Ti Cl}^3 \text{ Aq}, 2 \text{ Na Aq})$$

139	{	17,7	16,580	18,040	19,185	1846	}	$\frac{1}{10}$	23832
		17,7	17,050	17,820	19,200	1491	}		

In den Versuchen No. 137 bis 138 ist A das Gewicht des verwendeten Titanchlorids; die Wassermenge betrug 900^{gr} und die Berechnung geschieht nach der Formel

$$r = 909,7 (t_1 - t_2).$$

In den Versuchen No. 139 ist $a = 300^{\text{gr}}$, $b = 600^{\text{gr}}$, $p = 9,7^{\text{gr}}$ und $q = 10^{\text{gr}}$, und die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel. Das Aequivalent des Titans ist $\text{Ti} = 25$.

5 Die Platinsäure.

Die große Analogie, welche das Platinchlorid und das Zinnchlorid besonders in den verschiedenen Doppelsalzen zeigen, könnte erwarten lassen, daß auch die entsprechenden Oxyde ähnliche Eigenschaften zeigen würden. Ganz gegen meine Erwartung zeigten sich hier sehr abweichende Phänomene.

Bekanntlich existirt kein neutrales Platinchlorid; die krystallisirte Verbindung ist entweder $\text{Pt Cl}^2 + \text{N O}^2 \text{Cl}$ oder $\text{Pt Cl}^2 + \text{H Cl}$ je nachdem Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure beim Eindampfen der Lösung im Ueberschuß zugegen ist; versucht man durch Erhitzen diese Verbindungen zu zersetzen, so wird das Platinchlorid gleichzeitig zu Chlorür reducirt. Schon durch dieses Verhalten trennt sich das Platin vom Zinn.

Die für diese Untersuchung bereitete Platinlösung wurde durch Auflösen von Platin in Salpetersäure und wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Das krystallisirte Salz wurde in Wasser gelöst und der Analyse unterworfen; es enthielt Platin und Chlor in dem Verhältnisse von $1 : 2,985$ Aequivalenten und eine sehr geringe Menge Platinchlorür. Durch Chlorwasserstoffsäure und Wasser wurde sie demnach genau auf die Zusammensetzung $\text{Pt Cl}^2 \cdot \text{H Cl} + 600 \text{ H}$ gebracht, und von dieser Lösung wurde zu jedem Versuche $\frac{1}{12}$ Aequivalent verwendet; das Aequivalent des Platin ist zu $98,7$ angenommen; es wurden demnach für jeden Versuch $8,225^{\text{gr}}$ Platin verwendet.

Die Lösung des chlorwasserstoffsäuren Platinchlorids wurde nun im Calorimeter mit Natronlösung vermischt und zwar so, daß in den drei Versuchen 1, 2 und 3 Aequ. Natron gegen 1 Aequivalent des Platinsalzes verwendet wurde. Die Versuche gaben folgende ganz unerwartete Resultate:

α	$(\text{Pt Cl}^3 \cdot \text{H Cl Aq}, \alpha \text{ Na Aq})$
1	13608°
2	13620
3	13668

oder in Worten: *die Wärmeentwicklung bei der Reaction des Natron auf chlorwasserstoffsäures Platinchlorid ist dieselbe, man mag 1, 2 oder 3 Aequivalente Natron anwenden.*

Die Wärmeentwicklung, welche der Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure durch Natron entspricht, ist 13740°, nur um 1 Proc. von den obigen Zahlen verschieden. *Die Chlorwasserstoffsäure des Platinsalzes verhält sich vollkommen wie freie Säure.*

Die saure Reaction des Platinsalzes wird durch das erste Aequivalent Natron vollständig aufgehoben und die gebildete Verbindung $\text{Pt Cl}^3 \cdot \text{Na Cl}$ reagirt neutral; durch dieses Verhalten trennt das Platin sich auch vom Zinn, dessen entsprechendes Salz stark sauer reagirt.

Durch das zweite und dritte Aequivalent Natron tritt keine fernere Zersetzung ein. Es zeigt sich dieses ganz deutlich dadurch, daß die Wärmeentwicklung nicht wächst; das über 1 Aequivalent hinaus hinzugesetzte Natron ist ohne irgend eine Wirkung auf das Platinchlorid. Hiermit stimmt auch ganz überein, daß die Platinlösung alkalisch wird, sobald mehr als 1 Aequivalent Natron zugegen ist; denn nur dieses wird von der Chlorwasserstoffsäure gebunden, der Rest dagegen ist ungebunden neben dem Platinchloridchlornatrium in der Lösung. Auch durch dieses Verhalten ist das Platinchlorid bestimmt verschieden vom Zinnchlorid, dessen Lösung sauer reagirt bis die letzte Spur des Chlors in Chlornatrium umgewandelt ist.

Das Platinchlorid wird demnach in wässriger Lösung nicht von der Natronlösung zersetzt, wenigstens nicht in verdünnten Lösungen und bei niedriger Temperatur, und es erklärt sich hiedurch die Schwierigkeit, Platinoxyd auf nassem Wege darzustellen. Die Hartnäckigkeit, mit welcher das Platinchlorid der Einwirkung des Natronhydrats widersteht, erinnert an die gleichfalls schwierige Zersetzung des Kohlenstoffchlorids durch Natronhydrat, selbst in alkoholischer Lösung; und gleich wie das Chlor sich im Kohlenstoffchlorid nicht durch die gewöhnlichen Reagentien (z. B. Silbersalz) nachweisen läßt, ist es auch der Fall mit dem Chlor im Platinchlorid. Wir werden unten sehen, daß auch im Verhalten gegen Fluorwasserstoffsäure ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Platin einerseits und dem Zinn, Silicium und Titan anderseits existirt, wodurch das Platin sich gleichfalls dem Kohlenstoff nähert.

Das Detail der genannten Versuche ist folgendes:

(Pt Cl . H Cl Aq, α Na Aq)

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
141	1	18,6	18,100	18,350	19,462	1134 ^c	$\frac{1}{1\frac{1}{2}}$	13608 ^c
142	2	18,6	18,228	18,415	19,560	1135	$\frac{1}{1\frac{1}{2}}$	13620
143	3	18,6	18,290	18,465	19,620	1139	$\frac{1}{1\frac{1}{2}}$	13668

Es ist $a = b = 450$, $p = 9,7$ und $q = 10^c$. Das Aequivalent des Platins ist zu 98,7^{gr} angenommen.

6. Die Fluorverbindungen des Bor, Silicium, Titan, Zinn und Platin.

Während die Chlorwasserstoffsäure keine bemerkenswerthe Reaction auf die Säuren der genannten Körper zeigt, ist im Gegentheil die Reaction der Fluorwasserstoffsäure eine sehr kräftige und von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet, die bezüglich der Gröfse an die Wärme bei Neutralisation des Natrons durch Säuren erinnert.

Wird ein Aequivalent Borsäure in wässriger Lösung mit 3, 4 und 6 Aeq. Flußsäure gemischt, so ist die Wärmeent-

wicklung nach den unten angegebenen Versuchen No. 144 bis 146

α	(\ddot{B} Aq, α H Fl Aq)
3	12816 ^e
4	14700
6	14568

Es tritt demnach das Maximum ein, wenn die Flüssigkeit die Zusammensetzung $B Fl^3 \cdot H Fl$ erhält, oder wenn die ganze Menge der Borsäure in Fluorborwasserstoffsäure von der gewöhnlich angenommenen Zusammensetzung umgewandelt ist. Ein Ueberschuss an Fluorwasserstoffsäure bringt keine fernere Wärmeentwicklung hervor.

Für die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die anderen Säuren habe ich folgende Werthe gefunden (Versuch No. 147 bis 151)

R	(R Aq, $3 H Fl$ Aq)
\ddot{Si}	16364 ^e
\ddot{Sn}	10490
\ddot{Ti}	15450

Die Zahlen für die Borsäure und die Kieselsäure können als zuverlässig betrachtet werden; diejenigen der Zinnsäure und Titansäure bedürfen vielleicht einer Correction; denn während jene durch Reaction von Fluorwasserstoffsäure auf die freien Säuren bestimmt worden sind, habe ich die beiden letzten aus der Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die chlorwasserstoffsäuren Lösungen der Säuren bestimmt.

Unter der Annahme, daß die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die Bildung der Fluorzinnfluorwasserstoffsäure nicht hemme, was nicht unwahrscheinlich ist, da der Versuch gezeigt hat, daß die Chlorwasserstoffsäure ohne Einwirkung auf die Fluorkieselsäure ist, wird die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die Zinnsäure durch die Summen der Reactionen jener Säure auf Zinnchloridlösung und der

Chlorwasserstoffsäure auf Zinnsäure bestimmt. Nun haben wir

$$\text{No. 150 } (\text{Sn Cl}^3 \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 8934^\circ$$

$$\text{No. 126 } (\text{Sn Aq, } 2 \text{ H Cl Aq}) = 1556$$

$$(\text{Sn Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 10490^\circ.$$

Ich habe diese Zahl dadurch controlirt, dafs ich Fluorsäure direct auf Zinnsäure habe einwirken lassen, wodurch ich 9664° gefunden habe; aber diese Zahl kann nur als ein Minimum betrachtet werden; denn die einmal ausgeschiedene Zinnsäure tritt leicht in eine andere Modification über. Es zeigt sich nämlich, dafs die Wärmeentwicklung noch kleiner wird, wenn die Reaction der Fluorsäure erst einige Zeit nach der Fällung der Zinnsäure stattfindet, und die Zinnsäure stärker modificirt worden ist.

Für das Titan wird in ähnlicher Weise gefunden

$$\text{No. 151 } (\text{Ti Cl}^2 \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 11802^\circ$$

$$\text{No. 139 } (\text{Ti O}^2 \text{ Aq, } 2 \text{ H Cl Aq}) = 3648$$

$$(\text{Ti O}^2 \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 15450^\circ.$$

Das Platinchlorid zeigt aber ein ganz abweichendes Verhalten, denn es wird von der Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung durchaus nicht afficirt; das Platin trennt sich demnach auch in dieser Beziehung vom Bor, Silicium, Titan und Zinn und nähert sich dem Kohlenstoff.

Von den hiehergehörigen Säuren habe ich die *Flus-kieselsäure* näher untersucht. Eine wässrige Lösung der Säure wurde zu diesem Zwecke mit Natron in verschiedenem Aequivalentverhältnissen zusammengebracht; es wurden gegen 1 Aequivalent Natron 2, 1, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{6}$ Aequivalente Flus-kieselsäure angewendet. Die Resultate sind (Versuch No. 152 bis 156)

"	(Na Aq, α Si Fl ³ H Aq)
2	13256°
1	13312
$\frac{2}{3}$	11688
$\frac{1}{3}$	10240
$\frac{1}{6}$	5968

Die verwendeten Lösungen waren so verdünnt, daß die Mischung 800 Aequ. Wasser gegen jedes Aequivalent Natron enthielt; dafsungeachtet bildet sich in den drei ersten Fällen doch ein Niederschlag von flusksieselsaurem Natron; die latente Wärme des sich ausscheidenden Salzes ist aber ohne Einfluß auf die oben gegebenen Zahlen; denn das AuskrySTALLISIREN des Salzes beginnt erst ein paar Minuten nach beendeter Mischung, so daß die Temperatur der Flüssigkeit nach beendeter Reaction abgelesen werden kann, ehe daß sich etwas Salz ausscheidet. Nachdem die Temperatur etwa $1\frac{1}{2}$ Minute constant geblieben ist, beginnt das Steigen desselben durch die latente Wärme des sich ausscheidenden Salzes.

Die angegebenen Zahlen entsprechen nun ganz dem eigenthümlichen Verhalten der Flusksieselsäure gegen das Natron. Bekanntlich neutralisirt die Flusksieselsäure ein Aequivalent Natron; es ist demnach die Neutralisationswärme

$$(\text{Na Aq, Si Fl}^3 \text{ H Aq}) = 13312^\circ,$$

und kommt derjenigen der übrigen Wasserstoffsäuren (für Chlorwassersäure 13740°) sehr nahe.

Ein Ueberschuß der Säure bringt keine erhöhte Wärmeentwicklung hervor; im Gegentheil zeigt sich eine kleine Absorption, ganz analog dem, was ich bei den meisten übrigen Säuren beobachtet habe, denn es ist

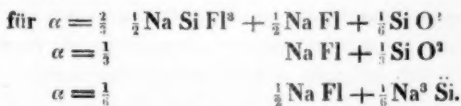
$$(\text{Na Aq, 2 Si Fl}^3 \text{ H Aq}) = 13256^\circ.$$

Wenn aber die Menge der Säure geringer ist als 1 Aeq., wird die Reaction complicirter. Es bildet sich erst ein der Säuremenge entsprechendes Quantum fluorkieselsaures Na-

tron; dann aber beginnt die Reaction des überschüssigen Natrons auf das gebildete Salz, und es entstehen Fluornatrium und, je nach der Menge des Natron, entweder Kieselsäure oder kieselsaures Natron. Beobachtet man den Proceß im Calorimeter, so sieht man, daß das Thermometer erst die Temperatur anzeigt, welche der durch die Neutralisation entstehenden Wärmemenge entspricht; nach einigen Augenblicken fängt aber die Temperatur wieder an zu steigen und erreicht ein zweites Maximum durch die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des gebildeten Salzes durch überschüssiges Natron.

Diese doppelte Wirkung läßt sich auch leicht direct beobachten. Setzt man etwas Lackmus zur Fluorkieselsäure, so wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Natron bald blau; nachdem sie einige Augenblicke gestanden hat, wird sie wieder roth; man kann sie dann wiederum durch Natron blau färben, sie wird aber stets nach Verlauf einiger Augenblicke wieder roth, bis endlich so viel Natron hinzugesetzt worden ist, daß die Zersetzung des Salzes vollständig geschehen ist.

Die Zusammensetzung der Flüssigkeit in den drei letzten Versuchen ist



Im ersten Falle ist $\frac{1}{6}$ Aeq. Fluorkieselsäure zersetzt, der Rest aber als Natronsalz zugegen; im zweiten Falle ist die ganze Menge ($\frac{1}{3}$ Aeq.) der Säure zersetzt, und im letzten Falle ist ebenfalls die ganze Menge ($\frac{1}{6}$ Aeq.) der Säure zersetzt, aber gleichzeitig kieselsaures Natron gebildet. Setzen wir nach Versuch

$$\text{No. 153} \quad (\text{Na Aq, Si Fl}^3 \text{ H Aq}) = 13312^c = a$$

$$\text{No. 49 u. 50} \quad (\text{Na Aq, H Fl Aq}) = 16172 = b$$

$$\text{No. 147 u. 148} \quad (\text{Si Aq, 3H Fl Aq}) = 16364 = c$$

$$(3 \text{ Na Aq, Si Aq}) = 2913 = d,$$

den letzten Werth berechnet aus der oben angegebenen Formel, so haben wir

	Versuch	Differenz
für $\alpha = \frac{a}{3} \dots \frac{a}{2} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6} = 12015^e \dots 11688^e$		+ 327
$\alpha = \frac{1}{3} \dots b - \frac{c}{3} = 10717 \dots 10240$		+ 477
$\alpha = \frac{1}{6} \dots \frac{d}{6} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6} = 5845 \dots 5968$		- 123.

Die Abweichungen betragen 2 bis 4 Proc., was freilich ziemlich bedeutend ist. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß einerseits die Zersetzung der Fluorkieselsäure nicht ganz vollständig in der kurzen Zeit geschieht, in welcher die Flüssigkeiten im Calorimeter verweilen, und daß anderseits kleine Nebenwirkungen stattfinden. Der ganze Vorgang der Prozesse tritt aber aus diesen Zahlen sehr deutlich hervor.

Ich theile jetzt das Detail der hierher gehörenden Versuche mit.

(B Aq, α H Fl Aq)

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
144	3	17,6	17,922	16,550	17,582	534 ^e	$\frac{1}{4}$	12816 ^e
145	4	18,0	18,420	18,322	19,020	613	$\frac{1}{4}$	14700
		18,0	18,380	18,130	18,878	612	$\frac{1}{4}$	
146	6	17,6	17,945	16,700	17,770	607	$\frac{1}{4}$	14568

(Si Aq, 3 H Fl Aq)

147	3	17,6	17,545	16,807	18,533	1356	$\frac{1}{3}$	16290
		17,6	17,575	16,820	18,555	1359	$\frac{1}{3}$	
148	3	19,2	19,220	18,500	20,735	1823	$\frac{1}{3}$	16438
		19,2	19,325	18,370	20,690	1830	$\frac{1}{3}$	

In diesen Versuchen enthielt der Behälter B die Fluorwasserstoffsäure; es ist $a = 300^{gr}$, $b = 600^{gr}$, $p = 9,7^{gr}$ und $q = 10^e$. Die Versuche No. 147 u. 148 sind zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Flüssigkeiten angestellt.

(Sn Cl² Aq, α H Fl Aq)

No.	α	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
149	2	18,0	19,040	18,690	19,870	925 ^c	$\frac{1}{2}$	7400 ^c
150	3	18,0	17,300	17,185	18,060	755	$\frac{1}{1\frac{1}{2}}$	8934
		18,5	17,945	17,212	18,370	734		

(Ti Cl² Aq, 3 H Fl Aq)

151	3	18,5	18,248	18,545	19,195	735	$\frac{1}{1\frac{1}{2}}$	11760
		16,2	16,828	15,925	17,290	846	$\frac{1}{1\frac{1}{2}}$	11844

(Na Aq, α Si Fl² H Aq)

152	2	15,5	15,950	14,810	17,185	1657	$\frac{1}{3}$	13256
153	1	15,7	15,612	15,550	17,400	1664	$\frac{1}{3}$	13312
154	$\frac{2}{3}$	15,9	15,635	15,773	17,300	1461	$\frac{1}{3}$	11688
155	$\frac{1}{3}$	15,9	15,640	15,985	17,210	1280	$\frac{1}{3}$	10240
156	$\frac{1}{6}$	15,8	15,637	16,070	16,665	746	$\frac{1}{3}$	5968

In allen diesen Versuchen ist $a = b = 450^{\text{gr}}$, $p = 9,7^{\text{gr}}$ und $q = 10^{\text{c}}$.

Die Hauptresultate der im vorliegenden 4. Abschnitt enthaltenen Untersuchungen sind folgende:

- 1) Die Kieselsäure besitzt keinen bestimmten Sättigungspunkt; die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Säure durch Natron steigt mit der Säuremenge, beträgt für 1 Aeq. Säure (Si O²) gegen 1 Aeq. Natron nur 2615^c, erreicht bei 6 Aeq. Säure gegen 1 Aeq. Natron den Werth von 7956^c und scheint bei steigender Säuremenge den Endwerth von 13410^c erreichen zu können. Die Wärmeentwicklung läßt sich approximativ durch die Formel

$$y = \frac{x}{x + 4,27} 13410^{\text{c}}$$

ausdrücken, worin x die Anzahl Aequivalente der Säure bezeichnet, welche auf 1 Aeq. Natron einwirken.

- 2) Bei der Einwirkung des Natrons auf die Kieselsäure in wässriger Lösung scheinen unter gewissen Umständen isomere Modificationen der Säure sich zu bilden.
- 3) Die latente Wärme des Kieselsäurehydrats scheint sehr gering zu seyn.

- 4) Die *Titansäure* und *Zinnsäure* scheinen ihrem ganzen Verhalten nach sich der *Kieselsäure* anzureihen.
- 5) Die *Borsäure* bildet einen *Uebergang* zwischen den in den früheren Abschnitten besprochenen Säuren mit bestimmten Sättigungsphänomenen und der *Kieselsäure*; denn die *Wärmeentwicklung* bei der *Neutralisation* der *Borsäure* mit *Natron* steigt proportional der *Säuremenge*, bis diese 1 Aeq. (BO^3) gegen 1 Aeq. *Natron* beträgt und verändert dann plötzlich ihren Charakter. Während ich aber bei den meisten übrigen Säuren eine *Wärmeabsorption* bei einer das Aequivalent übersteigenden Menge der Säure nachgewiesen habe, steigt bei der *Borsäure* die *Wärmeentwicklung* fortwährend mit der *Säuremenge*. Während die *Neutralisationswärme* der *Borsäure* 10005° beträgt, steigt die *Wärmeentwicklung* auf 13573° , wenn 6 Aeq. *Borsäure* auf 1 Aeq. *Natron* einwirken.
- 6) Die *Avidität* der genannten Säuren ist so gering, daß sie kaum bestimmt werden kann; alle diese Säuren sind demnach sehr schwache Säuren.
- 7) Die *Chlorverbindungen* des *Silicium*, *Titan* und *Zinn* zersetzen sich durch *Wasser* unter bedeutender *Wärmeentwicklung*; ich habe gefunden:

$$(\text{Si Cl}^3, \text{Aq}) = 34630^\circ$$

$$(\text{Ti Cl}^3, \text{Aq}) = 28933$$

$$(\text{Sn Cl}^3, \text{Aq}) = 14960.$$

Die *Affinität* zwischen der *Chlorwasserstoffsäure* und den gebildeten Säuren ist sehr gering; es verhält sich die Lösung bei *Neutralisation* mit *Natron* fast wie freie *Chlorwasserstoffsäure*.

- 8) Die *Fällung* der *Zinnsäure* aus der salzsauren Lösung mittelst schwefelsauren *Natrons* beruht auf der Zersetzung dieses Salzes durch die *Chlorwasserstoffsäure* der Lösung; die Fällung ist von einer starken *Wärmeabsorption* begleitet.
- 9) *Zinnchlorid* und *Chlorkalium* verbinden sich auf trockenem Wege unter bedeutender *Wärmeentwicklung*; ich

habe gefunden ($\text{Sn Cl}^2, \text{K Cl}$) = 12082° ; das gebildete Doppelsalz löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption ($\text{Sn Cl}^2 \cdot \text{K Cl, Aq}$) = -1688° , und die gebildete Lösung verhält sich als eine Mischung von Chlorkalium, Zinnsäure und Chlorwasserstoffsäure.

- 10) Das krystallisirte Platinchlorid, $\text{Pt Cl}^2 + \text{H Cl}$, löst sich unzersetzt in Wasser. Durch Natron wird die Chlorwasserstoffsäure gesättigt unter einer ebenso grossen Wärmeentwicklung, als wäre sie vollkommen freie Säure; dagegen wird das Platinchlorid selbst durchaus nicht durch Natron in verdünnter wässriger Lösung zersetzt; die Wärmeentwicklung hört auf und die alkalische Reaction tritt ein, sobald gegen 1 Aeq. Platinchlorid, $\text{Pt Cl}^2 + \text{H Cl}$, 1 Aeq. Natron zugegen ist oder eben die Menge, welche die Chlorwasserstoffsäure sättigt.

- 11) Die Reaction des Fluorwasserstoffs auf die Säuren des Bor, Silicium, Zinn und Titan ist von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet; ich habe gefunden

$$(\text{B Aq, 4H Fl Aq}) = 14700^\circ$$

$$(\text{Si Aq, 3H Fl Aq}) = 16364$$

$$(\text{Ti Aq, 3H Fl Aq}) = 15450$$

$$(\text{Sn Aq, 3H Fl Aq}) = 10490.$$

Die Reaction tritt selbst bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure ein; dagegen ist die Fluorwasserstoffsäure ganz ohne Wirkung auf das Platinchlorid.

- 12) Die Fluorkieselsäure (als Typus der durch die eben besprochene Reaction entstehenden Säuren) besitzt einen festen Neutralisationspunkt entsprechend dem Aequivalent $\text{Si Fl}^2 + \text{H Fl}$, und die Neutralisationswärme ist 13312° , also sehr nahe derjenigen der Chlorwasserstoffsäure (13740) gleich, während die Fluorsäure eine Neutralisationswärme von 16172° besitzt. Ein Ueberschuss der Säure vermindert die Wärmeentwicklung etwas wie wir es auch bei der Chlorwasserstoffsäure beob-

achtet haben. Ist die Menge des Natrons gröfser als 1 Aequivalent gegen 1 Aequivalent der Säure, so wird diese bekanntlich zersetzt, und es läfst sich die steigende Zersetzung mit steigender Natronmenge durch die der Reaction begleitende Wärmeentwicklung genau verfolgen.

Kopenhagen, October 1869.

II. Ueber die Circularpolarisation bei einigen sechsgliedrigen unterschwefelsauren Salzen; von Carl Pape.

Im Winter von 1867 auf 68 fand ich bei gelegentlichen optischen Beobachtungen an einer Reihe sechsgliedriger unterschwefelsaurer Salze, von denen einige die früher beschriebenen eigenthümlichen Verwitterungserscheinungen¹⁾ gezeigt hatten, dafs sie sämmtlich die Polarisationsebene des Lichtes, zum Theil in beträchtlicher Weise drehen. Besonders stark ergab sich die Drehung am Blei- und Kalisalze, schwächer am Kalk- und Strontiansalze. Bei den ersten beiden zeigte sich im Polarisationsapparate die Mitte des schwarzen Kreuzes, welches das Ringsystem einaxiger Krystalle durchsetzt, schon bei mäfsig dicken Krystallen von etwa 2 bis 3^{mm} Stärke deutlich gefärbt und bei gröfseren Dicken von 6 bis 7^{mm} trat eine dauernde Färbung des mittleren Feldes ein. Im Uebrigen war das Auftreten der Drehung bei den verschiedenen Salzen ganz analog dem an anderen drehenden Salzen beobachteten, indem aus den nicht-drehenden Lösungen sich gleichzeitig sowohl rechts wie links drehende Krystalle bildeten; Krystalle ohne Circularpolarisation wurden nie beobachtet. Bei dem am leichtesten und schönsten krystallisirenden Bleisalze fanden sich auch Zwil-

1) Diese Ann. Bd. 125, S. 513.

linge aus rechts und links drehenden Krystallen mit der Endfläche als Verwachsungsfläche, an denen die Airy'schen Spiralen in größter Vollkommenheit beobachtet werden konnten.

Das Interesse, welches bei der noch sehr geringen Zahl bekannter Krystalle mit Circularpolarisation die Vermehrung derselben, namentlich, wie in dem vorliegenden Falle, um eine größere Reihe haben muß, hat mich bestimmt, die genannten Salze weiter zu untersuchen und bei allen die Größe der Drehung festzustellen. Es würde das bereits früher geschehen seyn, wenn nicht durch die Schwierigkeiten der Darstellung geeigneter Krystalle und der Beschaffung verschiedener, zu dieser Untersuchung unentbehrlicher Apparate eine längere Verzögerung eingetreten wäre, die erst jetzt den Abschluß der Arbeit, so weit sie vorliegt, möglich gemacht hat.

1. Für die Beobachtung waren die genannten Krystalle durch ihre natürliche Form ohne Weiteres sehr geeignet, da an allen die zur optischen Axe senkrechte Endfläche vorzugsweise ausgebildet war. Es bedurfte in den meisten Fällen nur geringen Nachschleifens und Polirens der einen Endfläche, mit welcher die Krystalle auf dem Boden des Krystallisationsgefäßes gelegen hatten. Beides war leicht und schnell auf der schwach behauchten rauhen Seite einer sehr fein mattgeschliffenen Glastafel auszuführen. Beim Bleisalze war in einzelnen Fällen selbst dies nicht nöthig, da häufig Krystalle mit einer Rhomboëderfläche aufwachsen, beide Endflächen also von Natur die nothwendigen Eigenschaften, vollen Parallelismus und volle Ebenheit, besitzen.

Um in allen Fällen gegen die Fehler gesichert zu seyn, welche bei den angeschliffenen Krystallen aus dem vielleicht nicht vollständig erreichten Parallelismus dadurch hätten entstehen können, daß die Dicke des Krystalles an einer anderen Stelle gemessen wäre, als auf welche die gefundene Drehungsgröße sich bezog, wurde die Stelle genau bestimmt und an dieser die Messung vorgenommen. Dieselbe wurde

ausgeführt mit einem in der Werkstätte des Hrn. Dr. Meyerstein in Göttingen vorzüglich gearbeiteten Fühlhebelsphärometer und liefs eine grofse Genauigkeit zu, da von dem Werthe eines Schraubenganges dieses Instrumentes $= 0^{\text{mm}},204$ an einem Theilkreise der hundertste Theil abgelesen und von diesem noch der zehnte Theil geschätzt werden konnte.

Zur Bestimmung des Werthes der Drehung der Polarisationsebene konnte bei dem stärker drehenden Blei- und Kalisalze die ausgezeichnete, zuerst von Broch ¹⁾ angegebene und seitdem vielfach in ähnlichen Untersuchungen mit Erfolg benutzte Methode angewendet werden. Bei derselben wird bekanntlich das der Reihe nach durch ein festes Nicol'sches Prisma, den Krystall und ein um eine mit dem ersteren gemeinschaftliche Axe drehbares und mit einem getheilten Kreise versehenes zweites eben solches Prisma gegangene weisse Licht durch ein Glasprisma zerlegt und die Lage eines im Spektrum auftretenden, der brechenden Kante parallelen schwarzen Streifens beobachtet. Sind zu Anfang der Beobachtung die Polarisations Ebenen gekreuzt, so deutet die Lage des Streifens im Spektrum diejenige Farbe an, welche bei dieser Stellung des Nicols durch den drehbaren Nicol nicht hindurch gelassen wird. Bei einer Drehung des letzteren werden nach und nach andere Farben zurückgehalten, während die vorher verschwundenen wieder sichtbar werden, der Streifen durchläuft also allmählig das ganze Spektrum und der jedesmalige Drehungswinkel giebt an, um wieviel Grade die der Stelle des Streifens entsprechende Farbe durch den eingeschobenen Krystall gedreht worden ist. Man ist somit im Stande, bei Anwendung von Sonnenlicht für jede Fraunhofer'sche Linie, also für ganz bestimmte homogene Farben, die Gröfse der Drehung zu bestimmen, wenn man sie mit dem Streifen zur Deckung bringt.

Die Zuverlässigkeit der nach dieser Methode erhaltenen Resultate hängt wesentlich von zwei Bedingungen ab, von der Genauigkeit, mit welcher die Drehung des Nicols zu

1) Dove, Repert. d. Phys. VII. 1846.

messen ist und von der Schärfe, mit welcher die Einstellung des dunkelen Streifens auf bestimmte Stellen des Spektrums bewirkt werden kann. Die erstere Bedingung war bei dem benutzten Apparate nicht in ganz befriedigender Weise erfüllt, da der Theilkreis des drehbaren Nicols nur in ganze Grade getheilt war und Zehntel eines Grades nur zu schätzen erlaubte. Dafür war aber die zweite Bedingung auf das Vollkommenste erfüllt, indem an einem Meyerstein'schen Spektrometer mit dem Fernrohre das lang ausgedehnte Spektrum beobachtet werden konnte, wie es von einem der neuesten Merz'schen Prismen aus schwerstem Flintglase hervorgebracht wird ¹⁾. Die Dispersion dieses Glases ist so bedeutend, daß bei nur etwa achtfacher Vergrößerung die Linie *D* sich in zwei deutlich getrennte Linien auflöst. Eine bis auf Minuten genaue Messung der Minimal-Ablenkung der Fraunhofer'schen Linien *A*, *B*, *E*, *G* giebt in den daraus abgeleiteten Brechungsexponenten bez. 1,7376, 1,7405, 1,7610, 1,7923 einen ungefähren Anhalt für die seltene, bisher bei Glassorten unerreichte Gröfse der Dispersion und gleichzeitig für die bedeutende Brechbarkeit des Glases.

Um zunächst ein Urtheil über die Leistungsfähigkeit der Methode in diesem Falle, bei Benutzung der zur Verfügung stehenden Apparate, zu erhalten, ist die Drehung des Quarzes an einer 2^{mm},05 dicken links drehenden Platte für die Linie *D* bestimmt und das Resultat mit anderen verglichen, die nach derselben Methode mit vollkommeneren Instrumenten gewonnen sind. Als Mittel aus 16 Beobachtungen ergab sich der gesuchte Winkel für die Dicke von 1^{mm} zu 21°,64, mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0°,036, während Broch ²⁾ und Stefan ³⁾ übereinstimmend 21°,67 und Fi-

1) Die Ankündigung dieser Prismen befindet sich in Carl's Repert. f. Exp. Phys. Bd. IV, 5, S. 362, 1868.

2) Dove's Repert. d. Phys. Bd. VII, S. 115.

3) Wien. Ber. I. (2).

zeau¹⁾ 21°,76 gefunden haben. Es geht aus diesem Vergleiche hervor, daß die Zuverlässigkeit der Beobachtungen mindestens sehr nahe der bisher überhaupt erreichten gleich ist und für den Zweck jedenfalls vollkommen ausreicht.

Bei der im Vergleiche mit dem Quarze geringeren Drehungsfähigkeit des Blei- und Kalisalzes, wohl auch in Folge des häufig etwas getrübten Inneren, tritt der dunkle Streifen im Spektrum bei diesen Krystallen nicht immer so scharf begränzt auf, wie man ihn bei dickeren Quarzen beobachtet. Er hat im Allgemeinen mehr das Ansehen eines von der Mitte nach den Seiten gleichmäfsig heller werdenden dunklen Bandes. Es ist deshalb die direkte Einstellung auf bestimmte Linien des Spektrums nicht ganz leicht auszuführen. Dieselbe gelingt indess nach einiger Uebung auch sehr vollkommen, wenn das Sonnenlicht, welches bei diesen wie bei den übrigen Versuchen durch einen Meyerstein'schen Heliostaten in das dunkle Zimmer geworfen wurde, durch Verengerung des Spaltes im Fensterladen hinreichend abgeblendet ist und namentlich, wenn die betreffende Fraunhofer'sche Linie genau in die Mitte zwischen die beiden Parallelfäden des Fernrohres gebracht und der Streifen so gelegt wird, daß zwischen den Fäden die grösste Dunkelheit ist und die Ränder des Streifens gleich weit von denselben abstehen.

In der geringeren Schärfe der Begränzung und der geringeren Dunkelheit des Streifens liegt auch der Grund, weshalb nur innerhalb des durch die Linien *C* und *F* begränzten helleren Theiles des Spektrums die Drehung gut meßbar war und weshalb in den hellsten Theilen, wie aus den angegebenen wahrscheinlichen Fehlern folgt, die Genauigkeit der Beobachtung eine etwas geringere, als in den dunkleren Theilen ist, entgegen den z. B. von Broch am Quarze erhaltenen Resultaten.

Die folgenden Tabellen enthalten die für die Drehung der Fraunhofer'schen Linien *C*, *D*, *E*, *F* am unterschwe-

1) Nach einem Citat von Des Cloizeaux diese Ann. Bd. 137, S. 631, Anm.

felsa
Dick
acht

No.
Krysta

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14

No.
Krysta

1
2
3
4
5
6

felsauren Bleioxyde und Kali beobachteten und auf die Dicke von 1^{mm} reducirten Zahlen, deren jede das Mittel aus acht einzelnen Ablesungen ist.

1. Unterschwefelsaures Bleioxyd, mit 4 Aeq. Wasser.
Optisch positiv.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	C	D	E	F
1	Rechts	3,518	4°,238	5°,685	7°,413	9°,103
2	"	3,693	4°,105	5°,499	7°,029	8°,664
3	"	3,195	4°,228	5°,751	7°,316	9°,048
4	"	2,803	4°,181	5°,507	7°,283	8°,892
5	"	2,331	3°,903	5°,644	7°,449	9°,022
6	"	2,285	4°,074	5°,571	7°,308	8°,896
7	"	2,724	4°,009	5°,584	7°,089	8°,738
8	Links	2,878	3°,870	5°,243	7°,190	8°,835
9	"	3,208	4°,064	5°,374	7°,163	8°,863
10	"	3,286	4°,093	5°,666	7°,398	8°,827
11	"	4,650	4°,165	5°,480	7°,169	8°,806
12	"	2,642	4°,013	5°,321	7°,052	8°,744
13	"	2,473	4°,096	5°,586	7°,456	9°,103
14	"	2,826	4°,268	5°,531	7°,216	8°,792
Mittel:			4°,093	5°,531	7°,252	8°,881
$\pm 0°,021 \pm 0°,026 \pm 0°,026 \pm 0°,025.$						

2. Unterschwefelsaures Kali, wasserfrei.
Optisch positiv.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	C	D	E	F
1	Rechts	1,229	6°,036	8°,247	10°,65	12°,43
2	"	0,984	6°,067	8°,160	10°,29	12°,19
3	"	1,117	6°,471	8°,666	10°,74	12°,48
4	"	1,008	5°,967	8°,128	10°,05	12°,14
5	"	1,062	5°,930	8°,219	10°,39	12°,20
6	"	1,249	6°,322	8°,604	10°,40	12°,21

No des krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	C	D	E	F
7	Links	0,979	6,180	8,437	10,48	12,47
8	„	1,220	6,191	8,431	10,54	12,43
9	„	1,071	6,295	8,319	10,77	12,49
10	„	1,016	5,989	8,468	10,76	12,44
11	„	1,205	6,272	8,379	10,43	12,08
12	„	1,080	6,463	8,527	10,63	12,45
Mittel:			6°,182	8°,385	10°,51	12°,33
			$\pm 0^{\circ},036 \pm 0^{\circ},033 \pm 0^{\circ},042 \pm 0^{\circ},032.$			

Es geht aus diesen Zahlen zunächst hervor, daß die Drehung bei beiden Salzen der Dicke proportional und für rechts und links drehende Krystalle gleich groß ist, wie dies auch bei anderen drehenden Substanzen gefunden ist. Sie ist beim Bleisalz etwa $\frac{1}{2}$, bei dem Kalisalz etwa $\frac{1}{3}$ der des Quarzes, also immerhin noch beträchtlich zu nennen. Es zeigen die Zahlen ferner unter einander eine hinreichende Uebereinstimmung, wie man sie mit Rücksicht auf die Einfachheit der Theilung des Kreises am Polarisationsapparate nicht größer erwarten konnte, und aus der Größe der angegebenen wahrscheinlichen Fehler geht hervor, daß die Endresultate mit hinreichender Annäherung die wirklichen Werthe darstellen. Hätten von beiden Salzen dickere Krystalle benutzt werden können, so würde dies in noch höherem Grade zu erreichen gewesen seyn. Bei dem Bleisalz welches allerdings in fast zolldicken Krystallen mit Leichtigkeit erhalten wird, war dies nicht möglich, weil nur Krystalle von den benutzten Dimensionen die nothwendige Klarheit zeigten. Beim Kalisalz konnten selbst diese Dicken nicht erreicht werden, wenigstens nie bei den mit der Endfläche aufgewachsenen Krystallen, und nur diese konnten benutzt werden, da sie allein die Endfläche in größerer Ausdehnung besitzen. Es krystallisirt das Kalisalz meistens mit vollkommen frei ausgebildeten und oft bis zu 6, auch 8^{mm} abstehenden Endflächen, diese haben aber dann eine so geringe Ausdehnung, daß die Krystalle sich zu den beschriebenen Versuchen nicht eignen. Durch den größeren

Wert
schrän
End
2.
polar
der u
nen
keine
im S
bei g
lichst
zu e
Dies
bei
als b
Krys
Dick
heit
U
verä
ist e
wert
darin
chen
senk
pelp
senk
dur
falle
link
wie
ist,
len
ach
ihre
dur
1)

Werth der Drehung bei diesem Salze hat indess die Beschränkung in der Wahl der Dicken der Krystalle auf das Endresultat keinen so bedeutenden Einfluss haben können.

2. Die beiden anderen Salze, welche ebenfalls Circularpolarisation zeigen, der unterschwefelsaure Strontian und der unterschwefelsaure Kalk, konnten nach der beschriebenen Broch'schen Methode nicht untersucht werden, da sie keinen nur einigermaassen erkennbaren dunklen Streifen im Spektrum gaben. Nur bei den dickeren Krystallen war bei grosser Aufmerksamkeit, und wenn das Sonnenlicht möglichst geschwächt war, ein wandernder schwacher Schatten zu erkennen, sobald der analysirende Nicol gedreht wurde. Diese Erscheinung hat ihren Grund jedenfalls darin, dass bei diesen Salzen die Drehung eine bedeutend geringere, als bei den zuerst angeführten ist und dann auch darin, dass Krystalle mit hinreichend grosser Endfläche nur in geringen Dicken von homogener Beschaffenheit und genügender Klarheit erhalten werden konnten.

Unter Anwendung der Methode in der sehr sinnreich veränderten Form, wie sie Lüdtege kürzlich angegeben hat¹⁾, ist es aber auch hier gelungen, den oben mitgetheilten gleichwerthige Resultate zu erhalten. Die Veränderung besteht darin, dass zwischen den festen Nicol und die zu untersuchende Krystallplatte eine aus rechts und links drehendem, senkrecht zur Axe geschnittenem Quarze bestehende Doppelplatte so eingeschaltet wird, dass die Trennungsfläche senkrecht zur vertikalen Kante des zerstreuenen Prismas durch die gemeinsame Axe beider Nicols geht und das einfallende Licht somit zur Hälfte den rechts, zur Hälfte den links drehenden Quarz durchstrahlen muss. Wendet man, wie das bei den vorliegenden Versuchen der Fall gewesen ist, eine Doppelplatte von 3^{mm},75 Dicke an, die bei parallelen Nicols die empfindliche blauviolette Farbe zeigt, so beobachtet man, so lange die drehende Substanz noch nicht an ihre Stelle gebracht ist, im Grün einen einzigen vertikalen dunklen Streifen. Bei einer Drehung des analysirenden

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 273.

Nicols trennt derselbe sich an der, der Trennungsfläche des Doppelquarzes entsprechenden und durch das ganze Spektrum gehenden Linie in einen oberen und einen unteren Theil, von denen der eine nach rechts, der andere nach links wandert.

Eine eben solche Theilung und seitliche Verschiebung der beiden Hälften bewirkt bei feststehenden parallelen Nicols auch die eingesetzte drehende Substanz; die Gröfse der Verschiebung hängt von der Dicke der Platte ab. Durch eine Drehung des analysirenden Nicols ist man im Stande, die beiden Hälften einander wieder zu nähern und sie so über einander zu bringen, dafs sie wiederum einen einzigen vertikalen Streifen darstellen. Die Richtung der Drehung giebt an, ob der Krystall ein rechts oder ein links drehender ist und der Drehungswinkel stellt die Gröfse dar, um welche der eingeschaltete Krystall die Polarisationssebene des Lichtes von der Farbe gedreht hat, an deren Stelle im Spektrum der dunkle Streifen sich befindet. Es kann die Einstellung mit grofser Genauigkeit bewirkt werden, da die geringste Abweichung der beiden Hälften des dunklen Streifens von einer gegenseitigen geradlinigen Verlängerung sofort mit Leichtigkeit erkannt und vermieden wird.

Der einzige Nachtheil dieser Methode besteht darin, dafs die Drehung nur für einen bestimmten Theil des Spektrums ermittelt werden kann, wenn man nicht über eine gröfsere Reihe verschieden dicker Doppelquarze verfügt, und auch dann ist es nicht möglich, dieselbe für jede beliebige Fraunhofer'sche Linie festzustellen. In dem vorliegende Falle ist dieser Nachtheil aber unwesentlich, da es hier zunächst nur auf den Nachweis der Drehung ankommt und es genügt, wenn sie für eine einigermaafsen sicher bezeichnete Farbe bestimmt werden kann.

Die beiden folgenden Tabellen enthalten die nach dieser Methode gewonnenen Resultate:

3. **Unterschwefelsaurer Kalk**, mit 4 Aeq. Wasser.
Optisch negativ.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	Drehung für 1 ^{mm} Dicke
1	Rechts	2,084	2,019
2	"	2,415	2,023
3	"	1,383	2,155
4	Links	1,934	2,172
5	"	2,081	2,028
6	"	1,701	2,140
7	"	2,017	2,097
Mittel:			2,091
			$\pm 0,018$.

4. **Unterschwefelsaurer Strontian**, mit 4 Aeq. Wasser.
Optisch negativ.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	Drehung für 1 ^{mm} Dicke
1	Rechts	1,654	1,663
2	"	1,721	1,633
3	"	1,388	1,628
4	"	1,804	1,618
5	"	1,397	1,641
6	Links	1,646	1,646
7	"	1,575	1,663
Mittel:			1,642
			$\pm 0,004$.

Aus den erhaltenen Zahlen geht zunächst wiederum hervor, daß die Drehung der Dicke proportional ist und den nämlichen Werth für die rechts und für die links drehenden Krystalle hat. Ihre große Uebereinstimmung, ungeachtet des an und für sich sehr kleinen Betrages der Drehung und der geringen Dicke der untersuchten Krystalle, zeigt aber gleichzeitig, wie genau nach der veränderten Broch'schen Methode mit Hülfe eines eingeschalteten Doppelquarzes beobachtet werden kann.

3. Von den untersuchten Salzen bilden der unterschwefelsaure Strontian und das unterschwefelsaure Bleioxyd ein

dem letzteren isomorphes, in großen sechsseitigen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz mit gleichfalls 4 Aeq. Wasser. Da jedes der beiden zusammensetzenden Salze Circularpolarisation zeigt, so konnte man erwarten, daß das Doppelsalz dieselbe Eigenschaft besitzen würde. Die angestellten Versuche haben aber, selbst nicht unter Anwendung der zuletzt erwähnten Methode, eine irgend wie angebbare Drehung der Polarisationssebene nicht beobachten lassen. Dem ungeachtet möchte ich aus diesem Resultate nicht ohne Weiteres auf die absolute Abwesenheit jeder Spur von Circularpolarisation schließen, sondern daraus zunächst nur folgern, daß ihr Werth ein so geringer ist, daß sie bei der sehr unbedeutenden Dicke der dargestellten Krystalle, die unter einer großen Zahl im Maximum nur $0^{\text{mm}},987$ betragen hat, nicht mehr gemessen werden konnte. Sollte mein Bemühen, bedeutend stärkere Krystalle zu erhalten, von Erfolg seyn, so werde ich nicht unterlassen, sie von Neuem einer Prüfung zu unterwerfen.

4. Nächst dem Nachweise einer größeren Zahl neuer circularpolarisirender Körper würde es namentlich von Interesse seyn, darunter einen oder mehrere zu finden, welche einen Zusammenhang zwischen ihren Krystallformen und der Art der Drehung erkennen ließen, da unter den wenigen bekannten circularpolarisirenden Krystallen dieß bis jetzt nur bei einem Theile möglich ist. Es würde dieß um so wichtiger seyn, als dadurch vielleicht die Frage ihrer Lösung näher gerückt würde, welche der verschiedenen über den Zusammenhang zwischen Drehungsrichtung und Krystallform aufgestellten Ansichten die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat ¹⁾. In neuester Zeit hat Groth eine solche Wechselbeziehung zwischen Krystallform und Drehung der Polarisationssebene noch beim sechsgliedrigen überjodsäuren Natron ²⁾ durch Auffindung von zweierlei Arten Trapezflächen nachgewiesen, während Des Cloizeaux an dem von ihm als circularpolarisirend erkannten, gleichfalls sechsglie-

1) Vergl. v. Lang, diese Ann. Bd. 137, S. 447.

2) Diese Ann. Bd. 137, S. 433.

drigen Benzil¹⁾ hemiëdrische Formen nicht hat finden können, die eine gleiche Deutung zulassen.

Bei den vier untersuchten unterschwefelsauren Salzen, deren Krystalformen der Hauptsache nach bekannt sind, habe ich mich gleichfalls bemüht, solche hemiëdrische Formen zu finden, und zu dem Zwecke eine große Zahl der best ausgebildeten Krystalle beobachtet, aber ohne jeden Erfolg. Das Kalisalz zeigt zwar an sehr kleinen Krystallen, welche bei der Darstellung einer weiter unten zu erwähnenden Verbindung mit Chlornatrium erhalten sind, vorherrschend ein aus der zweiten Säule entstandenes trigonales Prisma mit den Flächen der ersten Säule als kaum bemerkbaren Zuschärfungen, im Uebrigen aber nur die Flächen der ersten sechsseitigen Pyramide. Das Strontian- und das Kalksalz haben andere als die bekannten Flächen nicht gegeben. Es wäre indeß möglich, daß an einzelnen Krystallexemplaren die eine oder die andere Form auch als trigonale Pyramide aufträte, wie dieß Groth bei einer neuen krystallographischen Untersuchung des Bleisalzes²⁾ für die Form $\frac{1}{2}P = \infty a : a : a : \frac{1}{2}c$ gefunden hat, die an anderen Exemplaren zwar auch in den zweiten Zonen auftritt, ebenso wie dieß mit der Fläche $\frac{2}{3}P = \infty a : a : a : \frac{2}{3}c$ der Fall ist. Würde von irgend einer dieser Formen nur das Hauptrhomboëder auftreten, so würde die Lage der etwa vorhandenen trigonalen zweiten Säule, wie sie beim Kalisalze sich bildet, zu den Flächen des Rhomboëders vielleicht dem Sinne der Drehung entsprechend seyn und zur Vorausstimmung dienen können.

5. Während die übrigen untersuchten Salze, namentlich das Kalisalz, nur mit der größten Mühe und Sorgfalt in nur einigermaßen brauchbaren Krystallen dargestellt werden können, zeichnet sich das Bleisalz durch selten vollkommene Krystallisationsfähigkeit aus. Mit der größten Leichtigkeit können sehr flächenreiche Krystalle dieses Salzes in untadelhafter äußerer Form von beträchtlichen Dimensionen

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 629.

2) Diese Ann. Bd. 135, S. 663 bis 65.

dargestellt werden. Diese Eigenschaft des Salzes liefs es als möglich erscheinen, an seinen Krystallen auf künstlichem Wege neue Flächen hervorzubringen und unter diesen vielleicht solche, deren Lage dem Sinne der Drehung der Polarisationsebene entspräche, wie diefs Marbach beim bromsauren Natron ¹⁾ gelungen ist.

Um diesen Versuch zu machen, wurden in eine krystallisationsfähige Lösung gröfsere Krystalle gelegt, an deren Seitenecken mit einem Messer Flächen von der ungefähren Richtung, zum Theil einer linken, zum Theil einer rechten Trapezfläche möglichst eben angeschnitten waren. Die Krystalle wuchsen in der Lösung weiter und an einigen der abgeschnittenen Stellen bildeten sich vollkommen spiegelnde neue Flächen, an einzelnen sogar mehrere von verschiedener Neigung gegen die Hauptaxe. Gleichzeitig traten aber auch an anderen nicht verletzten Stellen des Krystalles, an den verschiedenen Endkanten, verschiedene neue, sonst nie beobachtete Flächen auf. Es mag seyn, dafs hier das Berühren mit der Hand und das dadurch bedingte geringe Befetten in ähnlicher Weise gewirkt hat, wie diefs von Jakobsen beim chloresaurigen Natron ²⁾ beobachtet ist.

Zur Bildung der neuen Flächen an den abgeschnittenen Stellen genügte gewöhnlich eine Zeit von 4 bis 6 Stunden. Wurde ein Krystall, an welchem sich diese Flächen gebildet hatten, von Neuem in die Lösung gelegt und bedeutend längere Zeit darin gelassen, so wuchs er zwar gleichfalls weiter, aber die neuen Flächen verschwanden mehr und mehr, sie wurden rauher und es traten statt derselben vereinzelte kleine Flächen auf, die sämmtlich einer der ursprünglich benachbarten Flächen parallel waren und schliesslich dieselbe wieder ergänzten.

Um die neuen Flächen zu bestimmen, sind mehrere sorgfältige Messungen ausgeführt, auch an anderen schon bekannten Flächen. Danach treten das Prisma zweiter Ordnung, und zwar allem Anscheine nach als trigonales Prisma,

1) Diese Ann. Bd. 99, S. 457.

2) Diese Ann. Bd. 113, S. 498.

und in derselben Vertikalzone die Fläche $2a : a : 2a : c = \frac{1}{2}P$ namentlich häufig auf. Ab und an werden noch einige Flächen geringerer Neigung gegen die Hauptaxe beobachtet. An einigen Krystallen wurde auch an vorher unverletzten Stellen eine Fläche beobachtet, welche die Kante zwischen P und dem in der benachbarten Zone belegenen $\frac{1}{2}P$ gerade abstumpfte. Diese Fläche trat doppelt auf und zwar noch an der Kante desselben P mit einem zur anderen Seite gelegenen $\frac{1}{2}P$. Beide Flächen gehören also einem Skalenoëder $\frac{2}{3}a : a : \frac{7}{4}a : \frac{7}{10}c$ an, dessen stumpfe Endkanten über P liegen.

Hiernach tritt an dem Bleisalze eine hemiëdrische Form wirklich auf, die man als Tetartoëder erwartet, um aus ihr den Sinn der Drehung bestimmen zu können. Es wäre möglich, daß an diesem Salze noch andere Skalenoëder auftreten können, von denen das eine oder das andere die Eigenschaft besitzt, nochmals und der Art der Drehung entsprechend hemiëdrisch zu werden. Bis jetzt sind andere Flächen als die genannten indess nicht hervorgebracht und es ist demnach zur Zeit auch bei diesem Salze noch nicht möglich, die Richtung der Drehung der Polarisationssebene im Voraus zu bestimmen.

6. Es ist bereits erwähnt, daß in derselben Weise, wie dieß bei den anderen circularpolarisirenden Krystallen, mit Ausnahme des viergliedrigen schwefelsauren Strychnins, beobachtet ist, auch die Lösungen der hier untersuchten vier unterschwefelsauren Salze die Polarisationssebene des Lichtes nicht drehen. Ebenso verhält sich eine Lösung des Doppelsalzes aus unterschwefelsaurem Bleioxyd und Strontian, von dem es allerdings noch nicht mit Gewißheit gesagt werden kann, ob es überhaupt circularpolarisirend ist. Als ein weiteres interessantes Beispiel dafür, wie circularpolarisirende Substanzen diese Eigenschaft verlieren, sobald der physikalische Zustand geändert wird, in welchem sie beobachtet ist, zeigt das Doppelsalz, welches man aus einer Lösung von unterschwefelsaurem Kali und Chlornatrium erhält.

Dieß Doppelsalz dürfte gleichzeitig von einigem chemischen Interesse seyn, da es zu der sehr wenig zahlreichen

Klasse von Doppelsalzen gehört, in denen zwei verschiedene Säuren und zwei verschiedene Metalle enthalten sind. Es ist zusammengesetzt aus zwei Aequivalenten des unterschwefelsauren Kalis und einem Aequivalente Chlornatrium, wie übereinstimmend aus vier Analysen hervorgeht, die zu seiner Bestimmung mit Proben aus verschiedenen Auflösungen der zusammensetzenden Salze ausgeführt sind ¹⁾).

Die gewöhnlichste Form, in welcher es krystallisirt, ist dem Anscheine nach ein Würfel mit Granatoëderflächen. Die Beobachtung unter dem Polarisationsapparate zeigt aber, daß es viergliedrig seyn muß und daß die beobachteten Flächen der ersten Säule, der Endfläche, dem Grundoktaëder und der zweiten Säule angehören. Es zeigt das Ringsystem der optisch einaxigen Krystalle mit dem schwarzen Kreuze und verhält sich optisch negativ. Von Circularpolarisation zeigen selbst die dicksten Krystalle keine Spur. Unter Umständen, die wahrscheinlich durch Temperaturverschiedenheiten bedingt sind, erscheint das Salz auch sofort äußerlich als viergliedrig, indem dann das Oktaëder vorherrschend wird und in Verbindung mit der Endfläche allein oder mit dieser und den Flächen der ersten oder der zweiten Säule verbunden auftritt.

Um seine Krystallform genauer festzustellen, sind an einer größeren Anzahl von Exemplaren Winkelmessungen angestellt. Dieselben führten Anfangs zu gar keinem bestimmten Resultate, indem sich für den Seitenkantenwinkel zweier Oktaëderflächen, zwischen den Normalen derselben, Werthe ergaben, die zwischen $70^{\circ} 36'$ (fast genau dem Werthe $70^{\circ} 31',7$ beim regulären Oktaëder) bis $79^{\circ} 44'$ schwankten. Es ist gewiß selten ein Salz beobachtet, welches bei genau gleicher Zusammensetzung so bedeutende Unterschiede in seiner Krystallform zeigt. Bedingt sind sie

- 1) a) Die angewandten Salzmenngen in Grammen 0,2950, 0,1650, 0,8895 haben Glühverluste (schweflige Säure) von bez. 0,0620, 0,0370, 0,1895 statt der berechneten Verluste bez. 0,0604, 0,0331 und 0,1918 ergeben;
 b) 0,3105 des Salzes haben nach dem Glühen 0,2500 schwefelsauren Baryt geliefert statt der berechneten Menge 0,2439.

ohne Frage durch das Vorhandenseyn bedeutender unregelmäßiger innerer Spannungen der Krystalle, die man bei den vielfachen schlierenartigen Streifungen auf den Flächen der sehr harten Krystalle annehmen muß. Besonders ausgesuchte Krystalle mit gleichmäßig ebenen und vollkommen spiegelnden Flächen haben denn auch einigermaassen übereinstimmende Resultate ergeben und die wahrscheinlichen Werthe der Grundform mit einiger Annäherung zu bestimmen erlaubt. Diese Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

No. des Krystalles	Beobachtete Winkel	Berechneter Winkel (111) : (11 $\bar{1}$)
1	(111) : (001) = 53° 10',8	73° 58',4
"	($\bar{1}$ 11) : (001) = 52 55,0	74 10,0
2	(111) : (001) = 52 27,0	75 6,0
"	($\bar{1}$ 11) : (001) = 52 48,0	74 12,0
3	(111) : (001) = 52 56,7	74 6,6
"	($\bar{1}$ 11) : (001) = 52 51,0	74 18,0
	Mittel: 52° 51',4	74° 19'
	$\pm 3',9$.	

Danach ist das Axenverhältniß des beobachteten viergliedrigen Oktaëders:

$$a : c = 1 : 0,9335.$$

Proskau, 9. Oktober 1869.

III. Ueber einige Punkte in der Theorie der Capillarerscheinungen; von J. Stahl.

Es soll hier nicht das Verhältniß besprochen werden, in dem die Theorie der Capillarerscheinungen zur Erfahrung steht, sondern es soll hier nur versucht werden, einige

Punkte dieser Theorie aufzuhellen, die bis jetzt dunkel geblieben zu seyn scheinen. Dabei soll nicht auf diejenigen Arbeiten Rücksicht genommen werden, welche, wie die von Wertheim¹⁾ und Holtzmann²⁾, von willkürlichen oder irrigen Voraussetzungen über das Gleichgewicht der Flüssigkeiten ausgehend der gegenwärtigen Theorie keinen bedeutenden Schaden zugefügt haben, ebenso nicht auf diejenigen, in welchen, wie in der kleinen Arbeit von Gilbert³⁾ ein aus einer richtigen Rechnung gezogenes richtiges Resultat auf eine unrichtige Art gedeutet wurde etc. Wohl aber müssen hier diejenigen Arbeiten einer Analyse unterworfen werden, welche, obgleich sie in den Ansichten der Physiker über die Erklärung der Capillarserscheinungen keine Revolution erzeugt haben, von der Laplace'schen Theorie in einem Punkte von minderer Wichtigkeit abweichend, große Zweifel über die Richtigkeit und vielleicht auch Möglichkeit einer mathematischen Theorie der Capillarscheinungen überhaupt unter die Physiker geworfen haben. Bei der Prüfung dieser Arbeiten scheint es am geeignetsten, den historischen Weg zu verfolgen.

Laplace⁴⁾ hat zuerst eine mit der Erfahrung übereinstimmende Theorie der Capillarscheinungen gegeben, wobei er in der ganzen Ausdehnung der Flüssigkeit die Dichte derselben als constant betrachtete und ferner, Clairaut näher bestimmend, annahm, daß die Molecüle der Körper auf einander anziehend wirken, daß aber diese Anziehung nur in unmerklichen Entfernungen eine merkliche Größe habe, in allen merklichen Entfernungen aber verschwindend klein sey. Er stellte die Differentialgleichung für die capillare Oberfläche auf und fand auch das zweite Gesetz der Capillarthorie über die Beständigkeit des Randwinkels

1) *Mém. sur la capillarité*, unter den nachgelassenen Papieren Wertheim's gefunden.

2) Ueber die Theorie der Erscheinungen der Capillarität, Stuttgart 1861.

3) Pogg. Ann. Bd. 102.

4) Supplement zum X. Buch der *Mécanique céleste* — deutsch von Brandes im 33. Bd. von Gilb. Ann.

zwei
chen
dafür
und
Bew
dere
auf
dung
mässi
abge
gleich
indes
von
die v
rige
die M
gen.
sieg
ben
einer
Wid
Ueber
Lapl
dara
und
genor
setzu
absto
Einw
lecüle
durch
D
in w
mach
1) P
Gö
2) N
Pog

zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und der Haarröhrchenwand auf, ohne einen strengen analytischen Beweis dafür zu geben. Gauß's ¹⁾ bestätigte durch eine strenge und elegante Rechnung mittelst des Prinzips der virtuellen Bewegungen die Laplace'sche Theorie und gab insbesondere von dem zweiten Hauptsatz dieser Theorie eine bloß auf die Natur der Molecularanziehung gestützte Begründung; doch war auch er von der Annahme einer gleichmäßigen Dichtigkeit durch die gesamte flüssige Masse nicht abgewichen. Gegen die Theorie von Laplace wurden gleich anfangs und später mehrfach Einwürfe erhoben, die indessen entweder selbst keinen innern Halt hatten, oder von Nicht-Mathematikern (Naturphilosophen) herrührten, die wenig geeignet zu seyn scheinen, über eine so schwierige mathematische Theorie richtig zu urtheilen, wohl aber, die Mathematik bei physikalischen Problemen zu verdächtigen. Die Einwürfe aber von einiger Bedeutung wurden siegreich widerlegt (Petit). Auch Young's Angriffe haben keine Bedeutung erlangt. Einen Einwurf zog er aus einer Erscheinung, die mit der Laplace'schen Theorie im Widerspruch stehen sollte; aber Poisson hat später die Uebereinstimmung dieser Erscheinung mit der Theorie von Laplace nachgewiesen. Ein zweiter Einwurf bezog sich darauf, daß Laplace nur anziehende Kräfte angenommen und keine Rücksicht auf die repulsive Kraft der Wärme genommen habe; dieß scheint aber, unter der Voraussetzung, daß die anziehenden Kräfte noch immer über die abstossenden das Uebergewicht behaupten, kein eigentlicher Einwurf zu seyn, da er nur das Wirkungsgesetz der Molecule näher bestimmt, die Theorie selbst aber wird dadurch nicht geändert.

Desto mehr Aufsehen erregte die Arbeit von Poisson ²⁾, in welcher der Laplace'schen Theorie der Einwurf gemacht wird, daß sie nicht vermögend sey, die Erscheinun-

1) *Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu equilibrii.* Göttingen 1830.

2) *Nouvelle théorie del' action capillaire,* Paris 1831.

gen der Capillarität zu erklären, da sie von der Annahme einer gleichmäßigen Dichte der Flüssigkeit ausgehe; es sey aber zur Erklärung der Capillarscheinungen nothwendig, die Dichte der Flüssigkeit gegen den Umfang zu als veränderlich, gegen eine freie Oberfläche zu als rasch abnehmend, gegen die Wände des Gefäßes zu im Allgemeinen als rasch wachsend anzunehmen. Diesen Schluss zog er aus drei Betrachtungen. Aus der ersten sollte folgen, daß die Gröfse K in der Laplace'schen Theorie, welche daselbst als positiv betrachtet wird, im Gegentheil negativ sey; aus der zweiten, daß die Gröfse H in der Laplace'schen Theorie Null sey, woraus hervorgehen würde, daß die Theorie von Laplace die Capillarscheinungen nicht zu erklären vermöge; aus der dritten, daß das Wirkungsgesetz zwischen den Moleculen der festen Wände und denen der Flüssigkeit dasselbe sey wie das zwischen den Moleculen der Flüssigkeit untereinander. Alleweil aber blieb das merkwürdig, ja so zu sagen verdächtig, daß Poisson für die capillare Oberfläche und für den Randwinkel wieder Gleichungen von derselben Form gefunden hat wie die in der Theorie von Laplace sind, wenn auch die Ausdrücke in bestimmten Integralen der besonderen beständigen Gröfsen in beiden Theorien andere sind. Die neue Theorie scheint übrigens schon anfangs einen starken Miston erregt zu haben, indem sie einigen Physikern zu unerquicklichen Raisonsnements [Z. B. Link], Arago sogar zu einem harten Ausspruch über sie Veranlassung gab; Nicht-Mathematiker wie Parrot¹⁾ und Mile²⁾ begannen an der Zulässigkeit der Analysis und Richtigkeit der mathematischen Resultate bei physikalischen Problemen zu zweifeln, aber die meisten Mathematiker, die über diesen Gegenstand geschrieben haben, scheinen die Richtigkeit der Einwürfe Poisson's anerkannt zu haben, ohne daß sie dieselben gehörig untersucht haben. Aber der neuen Theorie blieb eine Hauptschwierigkeit, die sie nicht glücklich hinweg ge-

1) Pogg. Ann. Bd. 26 und 27.

2) Pogg. Ann. Bd. 45.

räumt hat, die nämlich, daß das Princip der virtuellen Bewegungen die Laplace'sche Theorie bestätigt. Hier muß ich auf eine von der Petersburger Akademie gekrönte Abhandlung über die Theorie der Capillarerscheinungen von dem russischen Professor Davidow ¹⁾ aufmerksam machen, welche auf das Princip der virtuellen Bewegungen gegründet und von der Annahme einer raschen Dichtigkeitsänderung der Flüssigkeit gegen den Umfang zu ausgehend, das mit der Poisson'schen Theorie übereinstimmende Resultat liefert, daß eine Theorie der Capillarerscheinungen unmöglich sey, wenn man von den Dichtigkeitsänderungen an der freien Oberfläche abstrahirt. Aber diese Behauptung rührt von der Vernachlässigung eines Gliedes her, die gerade für den Fall einer constanten Dichtigkeit der Flüssigkeit nicht zulässig ist, wie später gezeigt werden wird, und ist darum falsch.

Während Beer ²⁾ nicht versuchte, an der Richtigkeit der Einwürfe Poisson's zu rütteln, sondern nur die Anwendbarkeit des Princip's der virtuellen Bewegungen bei dieser Art physikalischer Probleme in Frage stellte, hatte Bède ³⁾ schon die Kühnheit diese Einwürfe anzugreifen, und er stellte sie als Folge einer Vernachlässigung von Gliedern in der Rechnung Poisson's dar. Indefs scheint hiermit die schwierige Frage nicht endgültig gelöst zu seyn, und dann ist dieß auch gar nicht der Weg, auf dem solches geschehen könnte. Beer scheint, wenn ich ihn richtig verstanden habe, die virtuellen Momente der Molecularkräfte wie unendlich kleine Größen zweiter Ordnung betrachtet zu haben, und dabei hat ihn wahrscheinlich folgende Betrachtung geführt. Stellt man sich die Körper als aus kleinsten Theilchen Moleculen bestehend vor, die durch endliche, sehr kleine Zwischenräume von einander getrennt

1) *La théorie des phénomènes capillaires* — deutsch in Erman's Archiv Bd. 16.

2) Pogg. Ann. Bd. 96.

3) *Recherches sur la capillarité* in den *mém. couronnées de Brux.* 30. Bd.

sind, so werden bei der Ableitung der Variationsformel stillschweigend nur solche Verschiebungen eines Theilchens angenommen, welche nicht blofs gegen die Linieneinheit, sondern auch gegen die Entfernung zweier Nachbarmoleculẽ als verschwindend klein angesehen werden. Denkt man sich jetzt den Körper als eine stetige Masse, so wird die Entfernung zweier benachbarter Moleculẽ ein Differential erster, und deswegen die Variation des Ortes des Moleculẽ ein Differential zweiter Ordnung werden müssen. Deutlich hat sich Beer nicht ausgesprochen, die Stelle, welche mich zum Glauben verleitet hat, als sey Beer wirklich von der vorigen Betrachtung geleitet worden, ist folgende: „Wenn also Molecularkräfte thätig sind, so ist es im Allgemeinen durchaus nicht gestattet, das Zeichen δ durch eine Variation zu deuten, wodurch Theilchen der Flüssigkeit aus ihren Gleichgewichtslagen um Gröfsen verschoben werden, die mit der Entfernung zweier nächst an einander liegenden Theilchen in Vergleich treten.“ Obgleich er sich die Körper als aus Moleculen bestehend denkt, so scheint es, als ob er hier die Entfernung zweier Flüssigkeitstheilchen als ein Differential betrachtet und seine frühere Hypothese über die Constitution der Körper mit der Annahme, die Körper seyen stetig, vertauscht habe. Es ist aber durchaus kein Grund vorhanden, die Variationen der Oerter der Moleculẽ als unendlich kleine Gröfsen zweiter Ordnung zu betrachten, weder unter dieser, noch jener Hypothese, und demnach ist auch dieser Versuch eine endgiltige Entscheidung herbeizuführen, als ein mißlungener zu betrachten.

Dies ist der gegenwärtige Stand der Capillartheorie und in der That ist dieser kein erfreulicher. Das grofse Ansehen Poisson's als Mathematiker ist ohne Zweifel Ursache gewesen, dafs sich die Physiker so lange gescheut haben, die Richtigkeit seiner Einwürfe gegen die Laplace'sche Theorie direkt zu untersuchen. Zwar hat Minding¹⁾ auf eine glückliche Art die Unrichtigkeit der zwei ersten Einwürfe bewiesen, aber er scheint nicht beachtet worden

1) Dove's Repertorium der Physik, Bd. 5.

zu seyn. Und in der That, prüft man die drei Einwürfe Poisson's genau, so wird man nicht umhin können mit Minding im Urtheile über ihre Unrichtigkeit übereinzustimmen. Wenn es nun aber auch keinem Zweifel mehr unterliegt, daß Poisson sich hier geirrt hat, so hat er sich doch um die Theorie selbst viele Verdienste erworben. Er hat nicht allein die Theorie in allen ihren Theilen vervollkommt und vermehrt und aus statischen Betrachtungen auf eine strenge, wenngleich weitläufige Art das Gesetz über die Beständigkeit des Randwinkels bewiesen, sondern er hat auch Irrthümer der ältern Theorie berichtigt. Er hat zuerst den von Laplace aufgestellten Ausdruck für den horizontalen Druck der Flüssigkeit auf eine verticale Ebene, auf dessen Unvollständigkeit schon Young aufmerksam gemacht und woraus er einen Einwurf gegen die Laplace'sche Theorie gezogen hatte, ergänzt, und hat ferner die Erscheinung der scheinbaren Veränderlichkeit des Randwinkels, wenn die Flüssigkeit das Ende des Haarröhrchens erreicht, welche Laplace als seiner Theorie widerstreitend angesehen hat, in Uebereinstimmung mit dieser Theorie gebracht.

Wir gehen nun zur Untersuchung der Einwürfe Poisson's über. Stelle AOB Fig. 7 Taf. I die capillare Oberfläche und $O\varepsilon$ einen unendlich dünnen cylindrischen Kanal vor, dessen Projection auf eine Verticale h sey. Sey ferner ϱ die Dichte der Flüssigkeit und $(\lambda \lambda')$ der größste und kleinste Krümmungshalbmesser der Oberfläche im Punkte O . Nach Poisson kann nur dann der Flüssigkeitskanal im Gleichgewichte seyn, wenn die Summe der auf ihn wirkenden Kräfte, auf die Einheit der Fläche bezogen, gleich Null ist. Diese Kräfte sind aber: die Molecularkraft: $K - \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'} \right)$, der Druck der Flüssigkeitssäule in ε : $g\varrho h$, und vielleicht noch ein Oberflächen-
druck in O : P . Demnach muß nach Poisson seyn:

$$K - \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'} \right) + g\varrho h + P = 0.$$

Daraus folgert Poisson, daß K , welches in der Theorie von Laplace als eine positive ungeheuer große, constante

Zahl betrachtet wird, auch negativ werden könne. Aber diese Gleichung macht das Princip, worauf sie gegründet ist, von vornherein verdächtig, da sie, lauter Constante und nur eine einzige Veränderliche enthaltend, illusorisch wird. Und in der That ist es zum Gleichgewichte der Flüssigkeitssäule in dem Kanale $O\varepsilon$ durchaus nicht erforderlich, daß die auf sie wirkenden Kräfte sich aufheben, sondern nur, daß sie dem in ε aufwärts wirkenden Gegendrucke das Gleichgewicht halten. Es kann demnach weder die Folgerung aus der ersten Betrachtung, noch die aus der zweiten, daß $H=0$ sey, als richtig anerkannt werden, da auch die zweite Betrachtung auf dieselbe mangelhafte statische Betrachtung gegründet ist wie die erste.

Wir kommen zur dritten Betrachtung. Bezeichnet H' einen Ausdruck von derselben Form wie H ist, und bezieht sich H' auf das Verhältniß der Flüssigkeit zum Haarröhrchen (Adhäsion) im Gegensatz zu H , welches die Cohäsion der Flüssigkeit bestimmt, bedeutet ferner c den Umfang eines Haarröhrchens mit verticalen Wänden, so hat Laplace für das Gewicht A des vom Haarröhrchen gehobenen Flüssigkeitssäulchens folgenden Ausdruck aufgestellt:

$$A = c(2H' - H).$$

Poisson hat nun in seiner dritten Betrachtung für A einen zweiten Ausdruck:

$$A = cH$$

abgeleitet, und wenn ich ihn recht verstanden habe, scheint seiner Rechnung folgende Idee zu Grunde zu liegen. So wie das Haarröhrchen, so kann auch das der Wand des Haarröhrchens zunächst anliegende Flüssigkeitshäutchen von beliebiger, aber unmerklicher Dicke als Ursache der Erhebung einer Flüssigkeitssäule betrachtet werden und heist A' das Gewicht dieser Säule, so gilt auch für A' die obere Formel für A , nur hat man darin für $H':H$ zu setzen. Daraus folgt $A' = cH$, und da A' von A nur um eine unmerkliche Gröfse, um das Gewicht des der Röhrchenwand anliegenden flüssigen Häutchens von unmerklicher Dicke, verschieden ist, so ist auch $A = cH$. Daraus folgt nun,

dafs $H' = H$ ist, dafs also die Röhre in ihrer Wirkung auf das Flüssige nicht verschieden ist von der Flüssigkeit in ihrer Wirkung auf sich selbst, dafs man also Haarröhrchen und Flüssigkeit als wie eine und dieselbe Materie betrachten müsse. In diesem Falle hören aber alle Wirkungen der Capillarität auf.

Abgesehen davon, dafs die letzte Behauptung Poisson's an sich falsch ist und man dieselbe durchaus nicht gelten lassen könnte, wenn nicht der dritten Betrachtung der Beweis von $H = 0$ vorangegangen wäre, ist auch die Idee, welche Poisson hier geleitet hat, unrichtig. Denn gesetzt auch, das Haarröhrchen sey in seiner Wirkung vom Flüssigen nicht verschieden, so würde doch ein Aufsteigen der Flüssigkeit erfolgen, weil das Haarröhrchen ein starrer Körper ist. Deutlicher ist dies in der Gleichung ausgesprochen, welche das Princip der virtuellen Bewegungen aufstellt. Wenn nun das der Haarröhrchenwand zunächst anliegende Flüssigkeitshäutchen von unmerklicher Dicke als Ursache einer Erhebung einer Flüssigkeitssäule angesehen und hierbei z. B. die von Laplace aufgestellte Formel für A angewendet werden soll, so müßte man das Flüssigkeitshäutchen als starr betrachten können, wogegen aber die leichte Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen streitet. Es darf daher A nicht gleich cH gesetzt werden, und somit hat auch dieser Einwurf seine Gültigkeit verloren.

Man darf daher bis jetzt jeden Versuch, in der von Laplace aufgestellten Theorie einen inneren Widerspruch zu entdecken, als misslungen betrachten. Aber die Hypothese einer gleichmäßigen Dichtigkeit durch die gesammte flüssige Masse ist nicht allein unserer jetzigen Vorstellung über den innern Zustand der Flüssigkeiten nicht mehr nicht conform, sondern es nöthigen uns sogar einige Erscheinungen dieselbe zu verlassen, insbesondere hat Brunner¹⁾ auf das Verhalten von Alkohol gegenüber Wasser aufmerksam gemacht, welches im directen Widerspruch mit der Formel $A = c(2H' - H)$ steht.

1) Pogg. Ann. Bd. 70.

Die folgende Untersuchung über die Frage: Mufs man Dichtigkeitsänderungen in der Flüssigkeit in die Theorie der Capillarerscheinungen einführen oder nicht? wird die Unzulässigkeit der Behauptung Dawidow's darthun, was aus den von Poisson aufgestellten Ausdrücken für die besondern beständigen Gröfsen wegen deren Undurchsichtigkeit nicht geschehen kann.

Wir wollen, da die Rechnung nicht viel complicirter wird, annehmen, im Haarröhrchen stehen zwei Flüssigkeiten übereinander; die obere habe die Dichtigkeit c , die untere die Dichte c' . Seyen ∂m und $\partial m'$ Massenelemente der oberen und unteren Flüssigkeit und ∂M und $\partial M'$ Massenelemente der Haarröhre und des grofsen Behälters $PQRS$ mit den constanten Dichten C und C' . Es mögen U und U' (Fig. 8 Taf. I) die obere und untere capillare Oberfläche im Haarröhrchen, O und O' die der oberen und unteren Flüssigkeit anliegenden Theile der Röhrenoberfläche, endlich U'' die im Vergleich zu U und U' sehr grofse freie Oberfläche der untern Flüssigkeit ausserhalb des Haarröhrchens, welche im gröfsten Theile ihrer Ausdehnung als wie eine horizontale Ebene betrachtet werden kann, und O'' die der Flüssigkeit anliegende Wandfläche des Behälters bedeuten. Während die Dichtigkeiten der Flüssigkeiten im Innern derselben constant sind, sollen sie gegen den Umfang zu als rasch veränderlich, in zum Umfang parallelen Schichten als überall gleich, und als Function der Länge der Normale n zum Umfang betrachtet und angenommen werden, dafs die Dichtigkeitsänderungen nur Wirkungen der Molecularkräfte sind, und dafs die Schwere keinen Einflufs darauf habe; $\Delta = \psi(n)$; und $\Delta' = \psi'(n)$ mögen das Gesetz der Dichtigkeitsänderungen für die obere und untere Flüssigkeit angeben, aber hierbei mufs bemerkt werden, dafs dieses Gesetz auch bei einer und derselben Flüssigkeit in der ganzen Ausdehnung des Umfanges derselben nicht dasselbe, sondern für die verschiedenen Oberflächen, je nachdem sie frei sind oder an eine starre Wand oder an die zweite Flüssigkeit gränzen, jedesmal ein anderes ist. So bestehen also unsere Flüssig-

keiten aus zwei Partien, einer, in welcher die Dichtigkeit constant ist und welche den größten Theil der flüssigen Masse begreift, und einer andern von unmerklicher Dicke und Masse, welche den Umfang der flüssigen Masse bildet und die vorige Partie der Flüssigkeit einhüllt, und in welcher die Dichtigkeit rasch veränderlich ist; wir wollen diese Partie das Flüssigkeitshäutchen nennen. Aber auch das Flüssigkeitshäutchen ist keine durchaus gleiche Masse, sondern muß als wie aus verschiedenen Stücken zusammengesetzt betrachtet werden, in deren jedem das Gesetz der Dichtigkeitsänderungen, weil von der Nachbarschaft bedingt, ein anderes ist, je nachdem nämlich das Flüssigkeitshäutchen eine freie Oberfläche darbietet, oder an einen starren oder flüssigen Körper gränzt. Es mögen nun V und V' die Volumina desjenigen Theiles der obern und untern Flüssigkeit bedeuten, dessen Dichtigkeit constant ist. Die Wirkung der Molecularkräfte soll nur in unmerklichen Entfernungen als merklich, in merklichen Entfernungen hingegen als verschwindend betrachtet werden. Es drücke:

- $f(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit,
- $f_1(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit,
- $f_2(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit und denen der untern Flüssigkeit,
- $f_3(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit und der Wand des Haarröhrchens,
- $f_4(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit und der Wand des Haarröhrchens,
- $f_5(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit und der Wand des Behälters

aus, und es sey ferner:

$$\begin{aligned}
 f(r) \cdot \partial r &= -\partial \cdot \varphi(r) & f_3(r) \cdot \partial r &= -\partial \cdot \varphi_3(r) \\
 f_1(r) \cdot \partial r &= -\partial \cdot \varphi_1(r) & f_4(r) \cdot \partial r &= -\partial \cdot \varphi_4(r) \\
 f_2(r) \cdot \partial r &= -\partial \cdot \varphi_2(r) & f_5(r) \cdot \partial r &= -\partial \cdot \varphi_5(r).
 \end{aligned}$$

Wirkt nun aufer den Molecularkräften nur noch die Schwere auf die beiden Flüssigkeiten, so muß für den Fall des Gleichgewichtes der beiden Flüssigkeiten im Haarröhrchen und im Behälter folgender Ausdruck ein Maximum werden. [Man sehe nach Gauß¹⁾ und Bertrand²⁾].

$$\begin{aligned}
 W &= -g \int z \partial m - g \int z \partial m' + \frac{1}{2} \int \varphi(r) \cdot \partial m \cdot \partial m \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int \varphi_1(r) \cdot \partial m' \cdot \partial m' + \frac{1}{2} \int \varphi_2(r) \cdot \partial m \cdot \partial m' \\
 &\quad + \int \varphi_3(r) \cdot \partial M \cdot \partial m + \int \varphi_4(r) \cdot \partial M \cdot \partial m' \\
 &\quad + \int \varphi_5(r) \cdot \partial M' \cdot \partial m'.
 \end{aligned}$$

Als Z-Axe wurde die Richtung der Schwere, und als Ebene der $[XY]$ eine beliebige horizontale Ebene angenommen, und zugleich soll hier noch bemerkt werden, daß diejenigen Integrale in diesem Ausdrucke, welche Molecularwirkungen darstellen, den Factor $\frac{1}{2}$ oder 1 haben, je nachdem die Körpermoleculë, deren Wirkungen aufeinander sie ausdrücken, beide den Flüssigkeiten, oder die einen einer Flüssigkeit und die andern einem starren Körper angehören. Hierauf ist die Behauptung gegründet, daß Capillarscheinungen sich auch dann darbieten müssen, wenn die Materie des Haarröhrchens genau dieselbe wäre wie die der Flüssigkeit. Die nächste Aufgabe ist nun die der Auswerthung der bestimmten vielfachen Integrale. Hierbei wird vorausgesetzt, daß das Haarröhrchen und der Behälter keine scharfen Kanten und Spitzen darbieten, und daß ihre Krümmungen stets von der Art sind, daß man ein Oberflächenelement derselben von der Ausdehnung des Halbmessers der Wirkungssphäre der Moleculë als eben betrachten kann. Die beiden ersten, von der Schwere abhängigen, Integrale, in denen sich

1) »*Principia generalia theoriæ figuræ fluidorum in statu equilibrii*«
Göttingen 1830.

2) *Mém. sur la théorie des phénomènes capillaires*, in Liouville Journ.
für 1848.

die Integrationen über die gesammten Massen der beiden Flüssigkeiten erstrecken, bestimmen die Höhe des Schwerpunktes der beiden Flüssigkeiten über oder unter der zur (XY) angenommenen Horizontalebene. In beiden können diejenigen Glieder, die sich auf die Flüssigkeitshäutchen beziehen, als unmerkliche Größen vernachlässigt werden, und die Integrationen dürfen sich daher, ohne die Genauigkeit der Rechnung zu beeinträchtigen, auf diejenigen Theile der beiden Flüssigkeiten erstrecken, in denen die Dichtigkeit constant ist. Bedeuten daher ∂V und $\partial V'$ zwei Raumelemente, die der obern und untern Flüssigkeit angehören, so kann man für: $-g \int z \partial m - g \int z \partial m'$ folgende andere Integrale substituiren:

$$-gc \int z \partial V - gc' \int z \partial V'$$

und hier erstrecken sich die Integrationen über die früher mit V und V' bezeichneten Räume.

Bei den drei letzten Integralen im Ausdrucke W in denen sich die Integrationen über die starren Wände und die ihnen anliegenden Flüssigkeitshäutchen erstrecken, geschieht die Auswerthung auf eine und dieselbe Art. Sey AB (Fig. 9 Taf. I) eine starre Wand, C ein Element des Flüssigkeitshäutchens mit der Dichtigkeit $\psi(n)$, $CD = n$ seine Entfernung von der Wand AB , und CE der Radius der Wirkungssphäre zwischen den Theilchen der Wand und denen der Flüssigkeit. Der Gang der Rechnung ist nun etwa folgender: Man bestimme zuerst die Wirkung der Wand auf ein Flüssigkeitstheilchen C , und dehne hierauf, um die Integralwirkung der Wand auf das Flüssigkeitshäutchen zu erhalten, die Integration über das gesammte der Wand anliegende Flüssigkeitshäutchen aus. Die Resultate der Rechnung sind folgende. Setzt man:

$$\begin{aligned}
\int_r^\infty q_3(r) \cdot r^2 \cdot \partial r &= \psi_3(r) & \int_r^\infty \frac{\psi_3(r)}{r^2} \cdot \partial r &= X_3(r) \\
2\pi C \int_0^\infty X_3(n) \cdot \psi'(n) \cdot n \cdot \partial n &= b_3 \\
\int_r^\infty q_4(r) \cdot r^2 \cdot \partial r &= \psi_4(r) & \int_r^\infty \frac{\psi_4(r)}{r^2} \cdot \partial r &= X_4(r) \\
2\pi C \int_0^\infty X_4(n) \cdot \psi'(n) \cdot n \cdot \partial n &= b_4 \\
\int_r^\infty q_5(r) \cdot r^2 \cdot \partial r &= \psi_5(r) & \int_r^\infty \frac{\psi_5(r)}{r^2} \cdot \partial r &= X_5(r) \\
2\pi C \int_0^\infty X_5(n) \cdot \psi'(n) \cdot n \cdot \partial n &= b_5
\end{aligned}$$

so ist:

$$\begin{aligned}
\int q_3(r) \cdot \partial M \cdot \partial m &= b_3 O \\
\int q_4(r) \cdot \partial M \cdot \partial m' &= b_4 O' \\
\int q_5(r) \cdot \partial M' \cdot \partial m' &= b_5 O''
\end{aligned}$$

Hier und in den folgenden Rechnungen werden Glieder vernachlässigt, welche sich auf die Gränzen der U - und O -Flächen beziehen, und welche als unmerkliche Größen von der Ordnung des Halbmessers der Molecularwirkungssphäre betrachtet werden.

Wir gehen zur Auswerthung des Integrals $\frac{1}{2} \int q_2(r) \cdot \partial m \cdot \partial m'$ über, in welchem sich die Integration über die der capillaren Oberfläche U' angränzenden Theilchen der beiden Flüssigkeiten erstreckt. Die Dichtigkeit ist in einer und derselben zur U' -Fläche parallelen Schicht überall gleich und ändert sich nur von Schicht zu Schicht und von Flüssigkeit zu Flüssigkeit. Der Gang der Rechnung ist etwa folgender: Stellen AB (Fig. 10 Taf. I) ein Stück der U' -Fläche, CD und cd Elemente zweier zur AB parallelen und um n und n' von ihr abstehender Schichten der beiden Flüssigkeiten vor. Man berechne nun zuerst die Wirkung z. B. von CD auf

ein Element der Schichte cd und dehne hierauf die Integration über alle Schichten der obern und alle Elemente der untern Flüssigkeit aus. Setzt man:

$$\int_r^\infty q_2(r) \cdot r \cdot \partial r = F_2(r), \quad \pi \int_0^\infty \int_0^\infty F_2(n+n') \cdot \psi(n) \cdot \psi'(n') \cdot \partial n \cdot \partial n' = b_2$$

so ist:

$$\frac{1}{2} \int q_2(r) \cdot \partial m \cdot \partial m' = b_2 \cdot U.$$

Bei den noch übrigen Integralen $\frac{1}{2} \int q(r) \cdot \partial m \cdot \partial m$ und $\frac{1}{2} \int q_1(r) \cdot \partial m' \cdot \partial m'$, in denen sich die Integrationen über die gesammte Masse der beiden Flüssigkeiten erstrecken, erfolgt die Auswerthung gleichfalls auf eine und dieselbe Art. Hierbei wollen wir jedes Integral in zwei Theile theilen, von denen sich der eine auf den Theil der Flüssigkeiten mit der constanten Dichte, der andere auf das Flüssigkeitshäutchen bezieht.

Setzt man:

$$\begin{aligned} \int_r^\infty q(r) \cdot r \cdot \partial r &= F(r) & \int_0^\infty F(r) \cdot \partial r &= h \\ \int_r^\infty q_1(r) \cdot r \cdot \partial r &= F'(r) & \int_0^\infty F'(r) \cdot \partial r &= h', \end{aligned}$$

so sind die Werthe der ersten Theile unserer Integrale:

$$2\pi c^2 h V \text{ und } 2\pi c'^2 h' V'.$$

Obgleich wir die Dicke des Flüssigkeitshäutchens als unmerklich bezeichnet haben, so mag dieselbe doch vielmal größer als der Radius der Wirkungssphäre der Molecule seyn; wir wollen sie mit δ bezeichnen. Stelle AB (Fig. 11 Taf. I) ein Oberflächenelement der Flüssigkeit, C ein Massenelement des Flüssigkeitshäutchens, dessen Entfernung CD von AB gleich n sey, $FGHI$ die Wirkungssphäre der Molecule, und HJ eine zu AB parallele Schicht der Flüssigkeit vor, deren Abstand von AB $(n - \varepsilon)$ und deren Dichte eine Function von $(n - \varepsilon)$ ist. Setzt man allgemein:

$$\int_{\varepsilon}^{\infty} q(r) \cdot r \cdot \partial r = F(\varepsilon), \quad \int_{\varepsilon}^{\infty} q_1(r) \cdot r \cdot \partial r = F'(r)$$

$$2\pi \left[\int_0^{\infty} F(\varepsilon) \cdot \psi(n+\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon + \int_0^n F(\varepsilon) \cdot \psi(n-\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon \right] = 2\pi G(n)$$

$$\pi \int_0^{\delta} G(n) \cdot \psi(n) \cdot \partial n = a$$

$$2\pi \left[\int_0^{\infty} F'(\varepsilon) \cdot \psi'(n+\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon + \int_0^n F'(\varepsilon) \cdot \psi'(n-\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon \right] = 2\pi G'(n)$$

$$\pi \int_0^{\delta} G'(n) \cdot \psi'(n) \cdot \partial n = b,$$

und nennt die Worte von a und b für die verschiedenen Partien der Flüssigkeitshäutchen:

bei der obern Flüssigkeit für: $U : a$

„ „ „ „ „ $U' : a'$

„ „ „ „ „ $O : a''$

„ „ untern „ „ $U'' : b$

„ „ „ „ „ $U' : b'$

„ „ „ „ „ $O' : b''$

„ „ „ „ „ $O'' : b'''$

so sind die Werthe der zweiten Theile unserer Integrale folgende:

für die obere Flüssigkeit: $a U + a' U' + a'' O$

„ „ „ „ „ $b U'' + b' U' + b'' O' + b''' O''$.

Die Auswerthung der Integrale giebt demnach folgenden Ausdruck für W :

$$W = -g c \int z \partial V - g c' \int z \partial V' + 2\pi c^2 h V + 2\pi c'^2 h' V' + a U + [a' + b' + b_2] U' + b U'' + [b_3 + a''] O + [b_4 + b''] O' + [b_5 + b'''] O''.$$

Diesen Ausdruck wollen wir indefs noch so gestalten, dafs darin nicht V und V' vorkommen; diefs geschieht durch Elimination von V und V' mittelst der folgenden zwei Gleichungen für die Massen der Flüssigkeiten M und M' :

für die obere Flüssigkeit:

$$M = Vc + U \int_0^{\delta} \psi(n) \cdot \partial n + U' \int_0^{\delta} \psi(n) \cdot \partial n + O \int_0^{\delta} \psi(n) \cdot \partial n.$$

für die untere Flüssigkeit:

$$M' = V'c' + U' \int_0^{\delta} \psi'(n) \cdot \partial n + U'' \int_0^{\delta} \psi'(n) \cdot \partial n + O' \int_0^{\delta} \psi'(n) \cdot \partial n \\ + O'' \int_0^{\delta} \psi'(n) \cdot \partial n.$$

Das Resultat der Elimination ist:

$$W - 2\pi chM - 2\pi c'h'M' = -gc \int z \partial V - gc' \int z \partial V' + \\ + U \left[a - 2\pi ch \int_0^{\delta} \psi(u) \cdot \partial n \right] + \\ + U' \left[a' + b' + b_2 - 2\pi ch \int_0^{\delta} \psi(n) \cdot \partial u - 2\pi c'h' \int_0^{\delta} \psi'(n) \cdot \partial n \right] + \\ + U'' \left[b - 2\pi c'h' \int_0^{\delta} \psi'(n) \cdot \partial n \right] + O \left[a'' + b_3 - 2\pi ch \int_0^{\delta} \psi(n) \cdot \partial n \right] \\ + O' \left[b'' + b_4 - 2\pi c'h' \int_0^{\delta} \psi'(n) \cdot \partial n \right] + \\ + O'' \left[b''' + b_5 - 2\pi c'h' \int_0^{\delta} \psi'(n) \cdot \partial n \right].$$

In diesem Ausdrucke dürfen die Integralglieder, obgleich die Integrale unmerkliche Größen von der Ordnung des Radius der Molecularwirkungssphäre sind, nicht vernachlässigt werden, da sie h und h' zu Factoren haben, welche wie Größen von der Ordnung

$$\frac{1}{\text{Radius der Molecularwirkungssphäre}}$$

betrachtet werden müssen.

Die Bedingung für das Gleichgewicht der beiden Flüssigkeiten ist uns in Gestalt eines schwierigen Problems dar-

gestellt, welches in die Variationsrechnung gehört. Bezeichnet man nämlich die Coëfficienten von $[U, U', U'']$ der Reihe nach mit: H, H', H'' , und die von $[O, O', O'']$ mit F, F', F'' , und mit θ folgenden Ausdruck:

$$\theta = -g c \int z \partial V - g c' \int z \partial V' + H U + H' U' + H'' U'' \\ + F O + F' O' + F'' O'',$$

so muß für den Fall des Gleichgewichtes $\delta\theta = 0$ seyn, und außerdem sind noch zwei Bedingungen analytisch zu erfüllen, die nämlich, daß bei einer jeden Variation die Massen constant bleiben. Bei dem Geschäfte der Variation wollen wir uns einer kurzen und eleganten Methode bedienen, die von Bertrand herrührt und in Folgendem besteht.

Man kann sich die Variation der U -Flächen als aus zwei Theilen bestehend denken, einen, der sich auf die nahezu zu sich parallele Verschiebung der Oberflächenelemente, und einem andern, der sich auf den Umfang der Oberflächen bezieht, Sey ε eine zu sich parallele Verschiebung eines Oberflächenelementes in der Richtung seiner Normale. Dieses ε ändert sich von einem Oberflächenelement zum andern. Es möge $\partial\omega$ das Oberflächenelement und (R, R') sein größter und kleinster Krümmungsradius heißen: alsdann ist

$$\delta\partial\omega = -\varepsilon\partial\omega \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right].$$

Stelle nun OO' (Fig. 12 Taf. I) eine U -Fläche, welche nach ab verschoben wurde, und $Oa = v$ eine unendlich kleine Linie vor, welche, in der starren Wand liegend und senkrecht auf das Element des Umfanges der Schnittlinie P zwischen Wand und Flüssigkeit aufstehend, die Aenderung des Standes der Flüssigkeit an der Wand bestimmt. Heiße ferner der Randwinkel Oao in irgend einem Punkte der Schnittlinie ω , und ein Element der Schnittlinie ∂P . Als dann ist der zweite Theil unserer Variation, der sich auf den Umfang der P -Linie bezieht:

$$\int \cos \omega . v . \partial P.$$

Demnach ist:

$$\begin{aligned}
 0 = \partial \theta = & \int \varepsilon \partial U \left[-H \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + g c Z \right] + \\
 & + \int \varepsilon' \partial U' \left[-H' \left(\frac{1}{R'} + \frac{1}{R'_1} \right) + g (c' - c) Z' \right] + \\
 & + \int \varepsilon'' \partial U'' \left[-H'' \left(\frac{1}{R''} + \frac{1}{R''_1} \right) + g c' Z'' \right] + \\
 & + \int \nu \cdot \partial P (F + H \cos \omega) + \int \nu' \partial P' [F' - F + H' \cos \omega'] + \\
 & + \int \nu'' \partial P'' [F'' + H'' \cos \omega''] + \int \nu''' \cdot \partial P''' [F''' + H''' \cos \omega'''].
 \end{aligned}$$

Werden hierzu folgende zwei Gleichungen

$$\begin{aligned}
 \int \varepsilon \partial U - \int \varepsilon' \partial U' &= 0 & \text{Factor } \lambda \\
 \int \varepsilon' \partial U' + \int \varepsilon'' \partial U'' &= 0 & \text{" } \lambda'
 \end{aligned}$$

mit den Constanten (λ, λ') multiplicirt, addirt, welche die Bedingung enthalten, dafs bei einer Variation die Massen der Flüssigkeiten, oder mit Vernachlässigung unmerklicher Gröfsen die Volumina V und V' constant bleiben, so kann man in dem neuen Ausdrücke für $\delta \theta$ alle ε und ν als willkürlich betrachten, und die Gleichung $\partial \theta = 0$ kann nur so erfüllt werden, dafs folgende Gleichungen bestehen:

$$\begin{aligned}
 -H \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + g c Z &= \lambda & F + H \cos \omega &= 0 \\
 -H' \left(\frac{1}{R'} + \frac{1}{R'_1} \right) + g (c' - c) Z' &= \lambda' - \lambda & F' - F + H' \cos \omega' &= 0 \\
 -H'' \left(\frac{1}{R''} + \frac{1}{R''_1} \right) + g c' Z'' &= \lambda' & F'' + H'' \cos \omega'' &= 0 \\
 & & F''' + H''' \cos \omega''' &= 0
 \end{aligned}$$

Wählt man die Lage der (XV) so, dafs sie in das obere Niveau der Flüssigkeit außerhalb des Haarröhrchens fällt, so ist $\lambda' = 0$. Diefs sind die Gleichungen für die capillaren Oberflächen und für die beständigen Randwinkel, und sie stimmen der Form nach genau überein mit denen in der *«Nouvelle théorie etc.»*. Für den Fall einer einzigen Flüssigkeit im Haarröhrchen, deren Dichte c ist, wird die capillare Oberfläche, wenn ihre verticalen Ordinaten vom Niveau

der Flüssigkeit außerhalb des Haarröhrchens an gezählt werden, durch folgende Gleichung bestimmt:

$$H\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + g c Z = 0$$

und hier ist H folgender Ausdruck:

$$H = \pi \int_0^\delta \psi(n) \cdot \partial n \left[\int_0^\infty F\varepsilon \cdot \partial \varepsilon (\psi(n + \varepsilon) - 2c) + \right. \\ \left. + \int_0^n F(\varepsilon) \cdot \psi(n - \varepsilon) \cdot \partial \varepsilon \right]$$

welcher für den Fall einer constanten Dichte durch die ganze Masse der Flüssigkeit in folgenden übergeht:

$$H = -\pi c^2 \int_0^\infty \int_n^\infty F\varepsilon \cdot \partial \varepsilon.$$

Dawidow hat für die obere Gränze n im zweiten Integrale in dem Ausdrücke für H , die Gränze ∞ substituirt, so Glieder vernachlässigend, die sich auf die äußerste Schicht des Flüssigkeitshäutchens beziehen. Aber wenn diese Vernachlässigung auch unter der Hypothese einer raschen Dichtigkeitsabnahme gegen die freie Oberfläche zu erlaubt ist, so ist sie es nicht mehr unter der Annahme einer gleichmäßigen Dichte der Flüssigkeit und Dawidow hat Unrecht, wenn er behauptet, dafs für den Fall einer gleichmäßigen Dichte der Flüssigkeit durch ihre ganze Masse $H=0$ sey, und dafs es unter dieser Annahme alsdann keine Theorie der Capillarerscheinungen gebe.

In dieser kleinen Untersuchung soll gezeigt werden, auf welche kurze und elegante Weise, im Gegensatz zu den weitläufigen Rechnungen Poisson's, mittelst des Principes der virtuellen Bewegungen die Aufgabe über die Gröfse des Horizontaldrucks einer Flüssigkeit auf eine verticale Ebene gelöst wird.

Wir denken uns die zwischen den beiden unendlich langen, parallelen Ebenen über das äußere Niveau der Flüssig-

keit im Behälter aufstehende Flüssigkeitssäule $ABCD$ (Fig. 13 Taf. I) sammt den beiden Ebenen CE und DF aus der Flüssigkeit herausgehoben und auf einen horizontalen Boden gestellt, so, daß in der gegenseitigen Lage der Ebenen und im Stande der Flüssigkeit sich nichts ändert. Die Wände CE und DF seyen wieder vertical und CE absolut unbeweglich, DF aber könne in einer horizontalen zu den Ebenen senkrechten Richtung hin- und hergeschoben werden, die wir zugleich als die X -Axe eines rechtwinkligen Coordinatensystems annehmen. Die verticale OY bilde die Y -Axe.

Die Flüssigkeit übt nun einen Druck oder Zug auf die Ebene DF aus, welchem für die Einheit der Länge der unendlich langen Ebene DF durch eine Kraft P das Gleichgewicht gehalten wird. Eine zweite horizontale Ordinate, parallel mit der Länge der Ebenen, braucht hier nicht berücksichtigt zu werden.

Bei einer Variation wird die Wand DF auf OX verschoben und die Flüssigkeit ändert ihren Stand. Wir nehmen nun an, bei einer Variation, die wir vornehmen, ändern sich nicht: $AC=k'$ und $BD=k$. Es sey $OC=X_1$, $OD=X_0$, und ω der Randwinkel zwischen der Flüssigkeit und der starren Wand DF . Die Coordinaten eines Punktes der capillaren Oberfläche seyen XY , und hierbei soll bemerkt werden, daß X als Function von Y betrachtet und Y als vom Niveau der Flüssigkeit im Behälter ausgezählt gedacht wird; für den Fall des Gleichgewichtes der Flüssigkeit und der Wand DF muß:

$$\delta\theta = gc\delta\left[\int Y\delta V\right] + H\delta U + P.\delta X_0 = 0$$

und hier haben die Größen: g , c , V , H , U dieselbe Bedeutung wie in der vorigen Rechnung. Die Gleichung, welche die Bedingung enthält, daß bei einer Variation die Flüssigkeitsmasse constant bleibe, braucht hier nicht berücksichtigt zu werden, da die Constante, womit dieselbe multiplicirt zu $\delta\theta$ addirt werden sollte, in unserm Falle, da nämlich die Y gleichsam vom Niveau der Flüssigkeit im Behälter gezählt erscheinen, gleich Null ist. Das nächste Geschäft

ist das der Bestimmung der Variationsausdrücke. Es ist nun:

$$\delta \left[\int Y \partial V \right] = \frac{k^2}{2} \delta X_0 - \int_{X_1}^{X_0} Y \cdot dY \cdot \delta X$$

$$\delta U = \delta \left[\int_{X_1}^{X_0} V [dX^2 + dY^2] \right] = \frac{dX \cdot \delta X}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \Big|_{X_1}^{X_0} - \int_{X_0}^{X_1} D_Y \left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \right] \cdot dY \cdot \delta X$$

wobei zu bemerken ist, daß

$$\frac{dX \cdot \delta X}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \Big|_{X_1}^{X_0} = \sin \omega \cdot \delta X_0$$

ist. Demnach ist

$$\delta \theta = \left[P + \frac{g^c}{2} k^2 + H \sin \omega \right] \delta X_0 - \int \left\{ D_Y \left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \right] \cdot H + g^c Y \right\} \cdot \delta X \cdot dY = 0$$

und $\delta \theta = 0$ wird nur dann erfüllt, wenn folgende Gleichungen bestehen:

$$P + \frac{g^c}{2} k^2 + H \sin \omega = 0$$

$$H D_Y \left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \right] + g^c Y = 0.$$

Die zweite Gleichung von diesen ist die bekannte für die capillare Oberfläche. Die erste bestimmt die Wirkung der Flüssigkeit auf die Ebene DF . Die Gröfse $H \sin \omega$ ist die Correction, welche Poisson an dem von Laplace für P aufgestellten Ausdruck

$$P + \frac{g^c}{2} k^2 = 0$$

angebracht hat.

IV. *Ueber den Antheil der Capillarität an den Erscheinungen der Ausbreitung der Flüssigkeiten;*
von Paul du Bois-Reymond.

Mit dem Namen: Erscheinungen der Ausbreitung bezeichnet man bekanntlich eine ganze Klasse interessanter Bewegungserscheinungen an der Oberfläche von Flüssigkeiten, die man bis jetzt noch in keiner der bekannten physikalischen Theorien vollständig unterzubringen vermocht hat.

Die in Rede stehenden Erscheinungen, wie sie sich ohne experimentelle Zuthat dem Blicke darbieten, lassen sich beschreiben wie folgt. Ein Theil des freien Oberflächengebiets einer Flüssigkeit *A* sey bedeckt von einer dünnen Schicht einer anderen Flüssigkeit *B*. Diese andere Flüssigkeit kann eine von der ersten durchaus verschiedene seyn. Sie kann aber auch ein Gemenge eines anderen Stoffes mit der Flüssigkeit *A* seyn, wie sich dieß z. B. bildet, wenn Dämpfe von gewissen Flüssigkeiten auf die Oberfläche gewisser anderer Flüssigkeiten niedersinken. Sie kann endlich aus einer höher erwärmten Schicht der Flüssigkeit *A* bestehen. In allen diesen Fällen bemerkt man sehr häufig ziemlich lebhaft Bewegungen an der Oberfläche von *A* und in dessen Inneren, welche erkennen lassen, daß die deckende Schicht aus irgend einem noch nicht bekannten Grunde das von ihr bedeckte Gebiet nach allen Richtungen hin zu erweitern strebt, und die bedeckte Flüssigkeit, wo sie damit in Berührung steht, centrifugal mit sich fortreißt. Der äußere Eindruck ist also als ob in der bedeckenden Flüssigkeit eine abstossende Kraft ihren Sitz hätte, die sie auseinander treibt. Die Ansicht, daß wirklich eine solche Kraft existirt, hat denn auch ihre Vertreter gehabt (Fusinieri, Franklin). Die gleichsam entgegengesetzte Ansicht, welche in dem Phänomen nur eine Aeufserung capillarer Anziehung oder etwas Verwandtes erblicken will, ist ebenfalls ausgesprochen, und kürzlich fast gleichzeitig von zwei Physikern, Hrn. van der

Mensbrugghes¹⁾ und Hrn. Lüttges²⁾, von Neuem auf den Schild erhoben worden.

Ich habe in einer im CIV. Bande dieser Annalen veröffentlichten Arbeit über den nämlichen Gegenstand mich nach mehrjährigen Forschungen schliesslich für eine zwischen jenen beiden extremen Ansichten die Mitte haltende Vorstellungsweise erklärt, nach welcher die Erscheinungen der Ausbreitung theils bloße Capillaritätsphänomene sind, theils aber wirklich Aeusserungen noch nicht bekannter Kräfte, die in hinreichend dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten ihren Sitz haben. Es sey mir vergönnt, hier die Ueberlegungen, die mich zu dieser Vorstellungsweise nöthigten, etwas eingehender darzulegen, als am angeführten Orte geschah, wo es mir hauptsächlich auf Mittheilung meiner experimentellen Ergebnisse und möglichst objective Darstellung der daraus entspringenden Consequenzen ankam.

Ich beginne mit der Angabe der Bedingungen für das Gleichgewicht eines Tropfens einer Flüssigkeit 1, der auf der Oberfläche einer Flüssigkeit 2 schwimmen soll. Man hat dabei drei Flächen zu unterscheiden: die freie Fläche der Flüssigkeit 2, die freie Fläche des schwimmenden Tropfens der Flüssigkeit 1, und die Fläche, welche die Flüssigkeit des Tropfens von der unteren Flüssigkeit trennt.

§. 1. Die Meridiancurve eines schwimmenden Tropfens kann im Gleichgewicht keinen Wendepunkt haben.

Zunächst können wir den Nachweis führen, dafs, den Tropfen als Rotationskörper gedacht, die Meridiancurve weder seiner freien noch seiner unteren Fläche einen Wendepunkt haben kann.

Wir legen durch die Flüssigkeit des Tropfens einen unendlich dünnen Kanal der zwei Punkte seiner freien Ober-

1) *Sur la tension superficielle des liquides etc. par G. van der Mensbrugghes. Bruxelles 1869, I. M. Hayez, Imprimeur de l'Académie Royale de Belgique.*

2) Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander. Diese Annalen Bd. 137, S. 362.

fläche verbindet, den höchsten Punkt p_0 des Tropfens und einen Punkt p unmittelbar über dem Parallelkreis, in welchem die als vorhanden angenommenen Wendepunkte der Meridiancurven liegen.

Im Kanal wirken dann folgende Kräfte, deren Summe Null seyn muß, und die wir gleich so verzeichnen, daß wir sie unter Fortlassung von K mit dem Querschnitt des Kanals dividiren. 1) Das Gewicht $g \varrho_1 z$, wo ϱ_1 die Dichtigkeit der Flüssigkeit 1 und z die Höhendifferenz der Punkte p_0 und p ; 2) der Druck $\frac{H}{R_0}$ (H ist die bekannte Laplace'sche Constante, welche die Anziehung bedeutet eines flüssigen Meniscus von der Krümmung 1 gegen einen senkrecht auf seinen dünnsten Theil und seine ebene Begränzung errichteten unendlich dünnen Cylinder, diese Anziehung dividirt durch den Querschnitt des Cylinders, R_0 ist der Krümmungshalbmesser des Tropfens im Punkte p_0); 3) $-\frac{H}{2} \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_1} \right)$ wo R_1 und R_2 die Krümmungshalbmesser in p bedeuten, die positiv zu rechnen sind, wenn sie in die Flüssigkeit hineingerichtet sind, sonst negativ. Damit die Summe der aufgezählten Kräfte Null sey, muß $\frac{H}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ mit z stets wachsen. Diefs ist aber unter der Voraussetzung eines Wendepunkts nicht der Fall. Es sey R_1 der Krümmungshalbmesser der Meridiancurve. Diese wird im Wendepunkt negativ, und über den Wendepunkt hinaus nimmt der negative Werth von $\frac{1}{R_1}$ jedenfalls zunächst zu. Ferner ist dann:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{x} \frac{\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2}} = \frac{1}{x} \sin(ds, x),$$

wo x die horizontale Entfernung von p_0 und p , und ds das bei p beginnende dem Rande des Tropfens zugekehrte Bogenelement der Meridiancurve. Von p an nimmt neben $\frac{1}{x}$ auch $\sin(ds, x)$ ab, mithin auch $\frac{1}{R_1}$. Ein Wendepunkt in

der Meridiancurve der freien Fläche des Tropfens kann also nicht bestehen, da die Gröfse $\frac{H}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ abnimmt, sobald man den Punkt p den Wendepunkt passiren läßt.

Für die untere Fläche des Tropfens ist der Beweis ganz ähnlich. Wir legen einen Kanal durch den Tropfen, der den untersten Punkt p'_0 desselben verbindet mit einem anderen Punkte p' seiner unteren Fläche. Diesen zweiten Punkt p' denken wir uns unmittelbar unter dem Parallelkreis gelegen, in dem die supponirten Wendepunkte liegen. Dann verbinden wir die Punkte p'_0 und p' noch durch einen Kanal, der durch die Flüssigkeit außerhalb des Tropfens verläuft. In dem so entstandenen *geschlossenen* Kanal soll Gleichgewicht herrschen. Bei der Summation der Kräfte rechnen wir diejenigen positiv, die im Sinne $p'_0 p'$ im Innern des Tropfens wirken, und führen noch folgende Bezeichnungen ein. Wir bezeichnen mit H_{11} die vorher mit H bezeichnete Constante der Flüssigkeit 1, mit ϱ_2 , H_{22} Dichtigkeit und Constante der Flüssigkeit 2, mit H_{12} die Constante der Flüssigkeit 1 gegen 2 oder 2 gegen 1 (d. i. die Anziehung des mit 1 oder 2 gefüllten Meniscus gegen 2 oder 1) und setzen endlich:

$$B_{12} = H_{11} + H_{22} - 2H_{12}.$$

Dann ist die Summe der im Kanal wirkenden Kräfte

$$(\varrho_2 - \varrho_1) z + \frac{B_{12}}{R'_0} - \frac{B_{12}}{2} \left(\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} \right),$$

z die Höhendifferenz von p' und p'_0 , R'_0 der Krümmungshalbmesser bei p'_0 , R'_1 , R'_2 die Krümmungshalbmesser bei p' . Weil der Tropfen schwimmen soll, muß angenommen werden $\varrho_2 - \varrho_1 > 0$. Soll ferner der Tropfen in p'_0 convex gegen die Flüssigkeit 2 seyn, so muß auch seyn

$$B_{12} > 0.$$

Hiernach ist der Nachweis der Unmöglichkeit eines Wendepunkts in der Meridiancurve der unteren Tropfenfläche genau derselbe wie oben, so dafs ich ihn nicht wiederhole.

Somit steht also fest, dafs alle Meridiancurven des schwimmenden Tropfens ohne Wendepunkt sind. Nehmen

wir dessen Masse klein und gegeben an, so folgt, daß der horizontale Durchmesser um so größer ist, je kleiner der Winkel unter dem die obere und die untere Tropfenfläche sich treffen. *Verswindet dieser Winkel, so wird der Durchmesser des Tropfens unendlich groß, der Tropfen breitet sich aus.* Es liefert uns also diese Ueberlegung die Bedingung, unter welcher Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen stattfindet: Der in Rede stehende Randwinkel muß Null seyn. Die Theorie setzt uns aber ferner in Stand auch die Bedingung, unter welcher der Randwinkel verschwindet, genau zu formuliren, und da überhaupt vom Randwinkel die Gestalt des Tropfens wesentlich abhängt, so werde ich hier der Vollständigkeit wegen mittheilen, was aus der Theorie über ihn geschlossen werden kann.

§. 2. Der Neumann'sche Satz von den Randwinkeln dreier aneinanderstossenden Flüssigkeiten und Folgerungen daraus.

Ich werde zunächst der Symmetrie halber annehmen, wir hätten es mit drei Flüssigkeiten 1, 2, 3 zu thun, deren Trennungsflächen in einer Curve aneinanderstossen. Diese Trennungsflächen, die wir mit O_{12} , O_{13} , O_{23} bezeichnen, bilden drei Randwinkel ω_1 , ω_2 , ω_3 , und zwar sey ω_1 der Winkel zwischen den Flächen O_{12} und O_{13} , die die Flüssigkeit 1 einschließen, und ω_2 der Winkel zwischen den Flächen O_{12} und O_{23} , die die Flüssigkeit 2 einschließen. Hierzu Fig. 14 Taf. I, die einen senkrecht auf ihre gemeinsame Durchschnittslinie durch die Flächen O_{12} , O_{13} , O_{23} geführten Querschnitt vorstellt. Den Zusammenhang der Winkel ω_1 , ω_2 , ω_3 mit den von den Flüssigkeiten ausgeübten capillaren Kräften lehrt ein schönes von Hrn. F. E. Neumann entdecktes Theorem¹⁾, welches also lautet:

- 1) Dieses Theorem, welches man wohl den dritten Hauptsatz der Theorie der Capillarität nennen kann, ist meines Wissens außer in meiner Dissertation (*De aequilibrio fluidorum*, Berlin 1859) nicht veröffentlicht worden. Man erhält es am strengsten durch die Gauß'sche Methode, und so ist es auch in meiner Dissertation abgeleitet, in welcher ich noch untersucht habe, welchen Einfluss die Variation der Dichtigkeit an der Oberfläche auf den Inhalt der Hauptsätze habe. Es

Im Gleichgewicht sind die Supplemente $\omega'_1, \omega'_2, \omega'_3$ der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ die Winkel eines Dreiecks, deren gegenüberliegende Seiten resp. gleich den Constanten B_{23}, B_{13}, B_{12} sind, welche Constanten vermöge der Beziehungen

$$B_{12} = H_{11} + H_{22} - 2H_{12}$$

$$B_{13} = H_{11} + H_{33} - 2H_{13}$$

$$B_{23} = H_{22} + H_{33} - 2H_{23}$$

als Combinationen Laplace'scher Meniscusanziehungen sich darstellen.

In dem uns beschäftigenden Falle ist eine der drei Flüssigkeiten Luft, und dieß sey die Flüssigkeit 3. Wegen ihrer geringen Dichtigkeit sind dann H_{33}, H_{13}, H_{23} zu vernachlässigen und es wird:

$$B_{13} = H_{11}, B_{23} = H_{22}.$$

Wir wollen jetzt prüfen, welche verschiedenen Formen der schwimmende Tropfen unter den verschiedenen Annahmen über den relativen Werth der Constanten H_{11}, H_{22}, B_{12} annehmen kann. Fig. 15 Taf. I stellt zwei Dreiecke dar, wie sie zur Bestimmung der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ dienen. Es ist stets vorausgesetzt, daß 1 die Flüssigkeit des Tropfens sey, 2 die Flüssigkeit der Unterlage. Im ersten Dreieck ist $H_{22} > H_{11}$, im zweiten $H_{11} > H_{22}$ angenommen. Es erhellt, daß, die Größen H_{11} und H_{22} als gegeben vorausgesetzt, die Größe der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ durch B_{12} bestimmt wird, und das Dreieck ist nur möglich, wenn

$$(H_{22} - H_{11})^2 \leq B_{12}^2 \leq (H_{22} + H_{11})^2.$$

ergiebt sich, wenn man annimmt, die Dichtigkeit sey in allen Punkten, welche dieselbe normale Entfernung der Oberfläche haben, gleich, daß die Form der Sätze dieselbe bleibt, nur der Werth der Constanten ist ein anderer. Man kann den Neumann'schen Satz ebenso wie die beiden andern auf die Young'sche Weise sehr einfach ableiten, wenn man die Fiction macht, daß drei Kräfte in einer Ebene an einem Punkte ziehen. Im Gleichgewicht gilt dann zwischen ihren Intensitäten und Winkeln die Neumann'sche Beziehung. Dieß ist schon von andern bemerkt worden. Indessen ist gegen diese Ableitung das nämliche geltend zu machen, wie gegen die Young'sche Ableitung der beiden andern Hauptsätze, daß nämlich die Constanten der Theorie keine präcise mechanisch-moleculartheoretische Bedeutung erhalten.

In den beiden Gränzfällen $B_{12}^2 = (H_{22} - H_{11})^2$, $B_{12} = H_{22} + H_{11}$ reducirt sich das Dreieck auf eine Gerade.

Untersuchen wir die Constante $B_{12} = H_{11} + H_{22} - 2H_{12}$ etwas näher. H_{12} wächst und nimmt ab mit der gegenseitigen Anziehung der Flüssigkeiten 1 und 2. Sind diese Flüssigkeiten identisch, so wird $H_{12} = H_{11} = H_{22}$ und $B_{12} = 0$. Ist die gegenseitige Anziehung Null, wie wenn eine indifferente Schicht von der Dicke der Molekularwirkungssphäre die Flüssigkeiten 1 und 2 trennt, so wird $H_{12} = 0$ und $B_{12} = H_{11} + H_{22}$. Wenn wir negative Werthe von B_{12} , die nicht wahrscheinlich sind, ausschließen, so ist der Werth dieser Constante also um so größer, je geringer die gegenseitige Anziehung der Flüssigkeiten und kann wachsen von 0 bis $H_{11} + H_{22}$. Was die in B_{12} auftretenden Constanten H_{11} und H_{22} betrifft, so hat man aber nicht zu vergessen, daß sie wahrscheinlich im Allgemeinen verschieden sind von den an der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 gültigen Constanten H_{11} und H_{22} , welche den beiden anderen Dreiecksseiten entsprechen. Daher ist eine genauere mathematische Untersuchung der Beziehung von H_{12} zu H_{11} und H_{22} , welche unter gewissen Voraussetzungen möglich ist, ohne physikalisches Interesse.

Wenn B_{12} von Null an wächst, so wird das Dreieck möglich bei $B_{12}^2 = (H_{22} - H_{11})^2$ (die Constanten H_{11} und H_{22} auf die freie Oberfläche bezogen). Wie sich die Theorie zum Fall $0 < B_{12}^2 < (H_{22} - H_{11})^2$ verhält, werde ich weiter unten angeben. Zunächst verfolgen wir die verschiedenen Werthe der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, während B_{12}^2 von $(H_{22} - H_{11})^2$ bis $(H_{22} + H_{11})^2$ wächst. Sie sind zusammengestellt in nachstehender Tabelle.

I. $H_{22} > H_{11}, \omega_2 > \omega_1$.

B_{12}	ω_1	ω_2	ω_3	
$B_{12} = H_{22} - H_{11}$	0°	180°	180°	α
B_{12} von $H_{22} - H_{11}$ bis $H_{22} + H_{11}$	von 0° bis 180°	von 180° durch ein Min. bis 180°	von 180° bis 0°	β
$B_{12} = H_{22} + H_{11}$	180°	180°	0°	γ

II. $H_{11} > H_{22}$, $\omega_1 > \omega_2$.

B_{12}	ω_1	ω_2	ω_3	
$B_{12} = H_{11} - H_{22}$	180°	0°	180°	α'
B_{12} von $H_{11} - H_{22}$ bis $H_{11} + H_{22}$	von 180° durch ein Min. bis 180°	180°	von 180 bis 0°	β'
$B_{12} = H_{11} + H_{22}$	180°	180°	0°	γ'

Im Fall α findet also nach dem früheren Ausbreitung statt. Fall β enthält die Uebergänge der Linsengestalt zum Fall γ , wo ein überall abgerundeter Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche einer andern Flüssigkeit schwimmt. Fall α' ist gleichsam der Gegensatz zu α . Fall β' vermittelt den Uebergang von α' zu γ' , welcher letztere Gränzfall mit γ identisch ist.

Jetzt können wir auch übersehen, wie sich die Theorie zum Fall $B_{12}^2 < (B_{22} - B_{11})^2$ verhält. Nämlich in beiden Fällen α und α' wird eine der Flüssigkeiten eine dünne Lamelle, im ersten die Flüssigkeit 1 bei ihrer Ausbreitung, im zweiten die Flüssigkeit 2, indem sie sich über 1 legt. Die Voraussetzungen der Theorie treffen aber bei dünnen Lamellen, deren Begränzungsflächen unter verschwindendem Winkel aneinanderstossen, nicht mehr zu, da die Theorie von den Flüssigkeitsschichten verlangt, daß ihre Dicke nirgends unter dem Durchmesser der Molecularwirkungssphäre sinke. Es ist jedoch nach dem Gesetze der Continuität wohl kein Zweifel, daß wenn für $B_{12}^2 = (H_{22} - H_{11})^2$ der Winkel ω_1 oder ω_2 Null wird, er es *a fortiori* für $B_{12}^2 < (H - H_{11})^2$ werde.

In Fig. 16 Taf. I sind die verschiedenen Formen von schwimmenden Tropfen dargestellt, wie sie, den in der Tabelle aufgeführten Fällen entsprechend, in der Natur zur Erscheinung kommen oder doch kommen könnten. 1 ist die gewöhnliche Ausbreitung, 2 sieht man seltener, aber noch verhältnißmäßig häufig, z. B. bei flüssigen Fetten auf gestandenem Wasser. Selten ist 3, und 4 sowohl wie 4' bemerkt man bisweilen als flüchtige Erscheinung beim Rudern, wenn Wasserkügelchen auf der Wasseroberfläche hinlaufen.

Fall 1', der eben so häufig als 1 seyn sollte, läßt sich schwerer beobachten, als Fall 1, am Besten, wenn man Tropfen gewisser Flüssigkeiten an der Oberfläche anderer unterstützt, weil bei Fall 1' die Tropfenflüssigkeit im Allgemeinen schwerer ist als die umgebende. Bemerkenswerth ist Fall 1' bei Wassertropfen in dünnen Alkoholschichten. Fall 2' sieht man bisweilen bei an der Oberfläche von wässrigem Alkohol schwimmenden gröfseren Oeltropfen, Fall 3' ist mir noch nicht vorgekommen und Fall 4' ist mit 4 identisch.

Diefs sind die allgemeinen Ergebnisse der Theorie hinsichtlich der Gestalt schwimmender Tropfen. Eine genauere mathematische Durchführung dieser Untersuchung dürfte auf die bedeutendsten Schwierigkeiten stofsen. Aber jedenfalls können wir sagen, unter welchen theoretischen Bedingungen man Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen beobachten wird. Es wird diels stattfinden, wenn $H_{22} > H_{11}$, $B_{12} \overline{<} H_{22} - H_{11}$ ist. Aus den Constanten Fälle von Ausbreitung vorherzuschliessen, wird nicht möglich seyn, bevor nicht B_{12} für eine gröfsere Anzahl von Flüssigkeitspaaren bestimmt ist. Inzwischen hat Hr. Lüttge eine viel zahlreichere Folge von Flüssigkeiten, als bisher gesehen, angegeben, von denen jede auf der folgenden sich ausbreitet, und gemäß der Theorie keine der folgenden auf der vorhergehenden. Ja er fügt hinzu, dafs eine jede sich auf jeder folgenden ausbreitet, wodurch eine schätzbare Reihe von Ungleichheiten für die Constante B_{12} gewonnen ist.¹⁾

1) So eben ist mir eine eben gedruckte Abhandlung des Hrn. Quincke »Ueber Capillaritäts-Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten« zugegangen, welche dem im Texte erwähnten und von allen Freunden der Capillaritätslehre schmerzlich empfundenen Mangel an Bestimmungen der Constante B_{12} in glänzender Weise abhilft. Hr. Quincke wendet seine werthvollen Constantenbestimmungen auch auf die Ausbreitung unter Benutzung des Neumann'schen Satzes an. Das von mir in dieser Mittheilung verfolgte Ziel wird indessen durch seine Ergebnisse und Betrachtungen nicht berührt.

§. 3. Ueber die Ausbreitung mit Dämpfen imprägnirter Flüssigkeits-
oberflächen und die Spannungshypothese.

Soweit könnte man also, scheint es, mit der Uebereinstimmung von Theorie und Experiment vollkommen zufrieden seyn und hätte seinen Fleiß lediglich der mathematischen Ausführung der Theorie einerseits und der Bestimmung ihrer Constanten andererseits zu widmen.

Allein so einfach liegt die Sache nicht. Es giebt in diesem Gebiete noch andere Erscheinungen, die ihre Erklärung im Obigen durchaus nicht finden, und zwar zuerst die energischen Wirkungen der Ausbreitung, welche das Ausgießen von Dämpfen gewisser Flüssigkeiten auf andere Flüssigkeiten hervorruft. Eine Aeufserung capillarer Druckkräfte kann diess nicht seyn. Denn wenn auch an den Stellen, wo z. B. Olivenöl etwas Aetherdampf absorhirt hat, eine Niveauerhöhung unzweifelhaft stattfindet, so muß diese doch so schwach seyn, die Krümmungshalbmesser der Flüssigkeitsoberfläche müssen so nahe unendlich seyn, daß nicht daran zu denken ist, die rapiden Strömungen im Innern des Oels auf Wirkungen der Krümmung und Niveaudifferenzen zurückzuführen.

Hier stehen sich nun andere Erklärungsversuche gegenüber: Die Ansicht nämlich, nach welcher in äußerst dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten abstossende Kräfte auftreten und eine andere Vorstellung, die zwar schon öfters geäußert, aber besonders bestimmt ausgesprochen und durchgeführt worden ist durch Hrn. van der Mensbrugghe und Hrn. Lütge, nämlich die Vorstellung, nach welcher die Oberflächenspannung nicht eine bloße Fiction ist, sondern wirklich an der Oberfläche der Flüssigkeiten eine Membran existirt, die sich zusammenzuziehen strebt und zwar mit einer Intensität, welche von der Natur der Flüssigkeiten abhängt. Mit den Dämpfen hat man es dann sehr leicht. Man sagt: Da wo Aetherdämpfe auf die Oeloberfläche fallen, wird ihr Contractionsbestreben verringert, die übrige Oberfläche behält es unverändert, und zieht sich demnach zusammen, während die vom Aetherdampf getroffenen Stel-

len sich ausdehnen. Diese Vorstellungsweise wäre dann gleichsam eine Ergänzung der Theorie der Capillarität, deren Geschäft da beendigt ist, wo die Flüssigkeitsschichten äußerst dünn werden.

Ich muß gestehen, daß, trotz ihrer scheinbaren Durchsichtigkeit, diese Vorstellungsweise für mich etwas vages und unpräcises hat, denn wie dünn oder wie dick wir die Oberflächenschicht auch annehmen mögen, wir haben doch noch immer die darunter liegende Schicht der unteren Flüssigkeit zu berücksichtigen, wobei man besonders im Falle guter Mischbarkeit beider Flüssigkeiten, wenn man nicht unerwiesene Behauptungen zu Hülfe ziehen will, mit der Membran und der ganzen Spannungshypothese in einige Verlegenheit kommen dürfte. Auf alle Fälle ist diese Spannungshypothese weit davon entfernt auf mechanische Grundbegriffe zurückgeführt zu seyn.

In der Wahl der Versuche, die Hr. van der Mensbrugghe zur Stütze seiner Erklärungsweise heranzieht, scheint er mir zudem nicht immer glücklich. Z. B. kann ich seine Deutung des folgenden Versuches nicht für richtig halten. Wenn man über der Oberfläche von Alkohol aus der Spitze einer fein ausgezogenen Glasröhre ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff so austreten läßt, daß es daran haften bleibt und daß dessen Dämpfe auf die Alkoholoberfläche fallen, so sieht man auf dieser Oberfläche schwimmende leichte Körperchen aus einiger Entfernung herbeikommen und sich unter dem Tröpfchen sammeln. Hr. van der Mensbrugghe erklärt diese Erscheinung durch die größere Spannung der mit Schwefelkohlenstoff vermengten Alkoholoberfläche, die sich daher unter dem Röhrchen contrahire, und er legt diesem Versuche eine entscheidende Wichtigkeit für seine Theorie bei (*l. c. pag. 35*), worin man ihm gewiß beipflichten könnte, wenn der Versuch keine bessere Deutung als die seinige zuliefse. Betrachtet man indessen während des Versuchs den Alkohol von der Seite genau, so sieht man unter dem Schwefelwasserstofftröpfchen sich Schlieren bilden, die ziemlich rasch in der Flüssigkeit fallen und offenbar ein

Gemisch von Alkohol und Schwefelwasserstoff sind. Es ist wohl kaum zweifelhaft, daß der so unter dem Tröpfchen entstehende absteigende Flüssigkeitsstrom zum Ersatz der fortgeführten Flüssigkeit eine centripetale Flüssigkeitsströmung an der Alkoholoberfläche bedingt, welche dort schwimmende leichte Körperchen unter das Tröpfchen führt. Am schönsten beobachtet man die Schlieren, wenn man über einem Becherglase mit Alkohol aus einer Flasche mit Schwefelkohlenstoff Dämpfe ausgießt. Die Schlieren stürzen dann in großer Menge durch die Alkoholmasse und sammeln sich am Boden des Becherglases.

§. 4. Ueber die stationäre Ausbreitung.

Doch mag es auch gelingen, in dem der Theorie der Capillarität bis jetzt nicht zugänglichen Falle äußerst dünner Schichten die Lehre von der Oberflächenspannung in ein tadelfreies mechanisches Gewand zu kleiden, und mag dieser oder jener Versuch für eine solche Erklärungsweise der Ausbreitung zu sprechen scheinen: es giebt noch andere Erscheinungen, denen man auch mit der Oberflächenspannung nicht beikommt.

Ich meine die von Plateau und mir ziemlich gleichzeitig beschriebene *stationäre Ausbreitung des Alkohols auf dem Oel*, bei welcher trotz der gleichförmigen centrifugalen Strömung des Alkohols das gesammte Oberflächengebiet eine feste Gestalt annimmt. Denn es können die an der Oberfläche wirkenden Kräfte, wenn ihre Intensität nur von der Gestalt der Oberfläche abhängt, einen Antrieb zur Bewegung nicht mehr ausüben, sobald die Oberfläche eine feste Gestalt angenommen, nenne man diese Kräfte nun Laplace'schen Druck, Young'sche Spannung oder Gauß'sches Oberflächenpotential. Wenn ein Luftstrom an einer Stelle in einen Gummiballon eintritt und ihm an einer andern Stelle ein Austritt gestattet ist, so wird er zuerst den Ballon aufblasen bis zu einer gewissen Spannung seiner Wandungen und wird von da ab, gleichförmig strömend, ein- und austreten, ohne daß die Spannung des Ballons irgend eine

Wirkung auf seine Geschwindigkeit mehr ausübte, den man vielmehr durch einen eisernen sich ersetzt denken darf. Bei der stationären Ausbreitung verharren also die capillaren Triebfedern in unveränderlicher Spannung und sie sind es also nicht, die fortdauernd Oelmassen centrifugal fort-treiben und die dadurch erzeugte Reibung überwinden.

Diese Betrachtung war es denn, die mich bewog, als ich mich vor mehreren Jahren zum zweiten Mal mit der Erscheinung der Ausbreitung beschäftigte, die *stationäre* Ausbreitung zum Gegenstand einer *messenden* Untersuchung zu machen. Es gelang mir wenigstens einiges Gesetzmäßige in der Erscheinung zu enthüllen und so andern Forschern einen vielleicht willkommenen Ausgangspunkt zu bieten. Völlig definirt sind die jene Erscheinungen erzeugenden Kräfte durch meine Untersuchungen allerdings nicht und zwar besonders deshalb nicht, weil sich die Theorie der eigenthümlichen inneren Bewegung des Oels nicht bewältigen liefs. Es befindet sich nämlich unter dem Ausbreitungskreis des Alkohols ein vollständiger kreisförmiger Wirbelring, der an ruhiges Flüssigkeitsgebiet angränzt, eine Art der Bewegung, von der damals die Hydrodynamik noch nicht Rechenschaft zu geben vermochte, und für deren analytische Darstellung erst kürzlich durch Hrn. Helmholtz die Möglichkeit eröffnet worden ist ¹⁾.

Wenn man sich übrigens darauf berufen hat, dafs ich damals auf vollständige Erklärung der Erscheinung verzichtet habe, und die Frage nach dem Grunde der Ausbreitung offen gelassen, so erlaube ich mir zu bemerken, dafs diefs in geringerem Grade der Fall ist, wie man anzunehmen scheint. Ich habe vielmehr, nachdem ich experimentell die Unmöglichkeit nachgewiesen, die Erscheinung durch das Gefälle des abfließenden Alkohols zu erklären ²⁾, zunächst zwei Möglichkeiten offen gelassen: Entweder irgend eine Anziehung des Oels zum Alkohol vorauszusetzen, oder eine abstofsende Kraft in der Ausbreitungsschicht des Alkohols.

1) Berliner Monatsberichte, April 1868, Siehe ferner Kirchhoff, Borchard's Journal Bd. 70.

2) Diese Annalen, Bd. CIV, S. 222.

Was den ersteren Gedanken betrifft, so hat er mir von vornherein mißfallen. Einfach deshalb, weil ich mir gar keine Form einer solchen Anziehung vorstellen kann, vermöge deren man eine stationäre Ausbreitung herausrechnen könnte, ohne physikalisch äußerst unwahrscheinliche Annahmen zu machen. Es wäre im Gegentheil nicht schwer eine Anziehungsresultante herauszurechnen, die der factisch stattfindenden Bewegung entgegenwirkt, also die in das Oel dringende Alkoholschicht aus dem Oel herauszieht. Und dann nehmen mit der Temperatur die mechanischen Wirkungen deutlich an Intensität zu, während unter solchen Umständen Anziehungen schwächer zu werden pflegen, eine Schwierigkeit, die man wieder nur durch unnatürliche Hypothesen umgehen kann.

Ich habe mich schon früher dafür ausgesprochen, und bekenne mich von Neuem auf das Entschiedenste zu der Ueberzeugung, *dafs die Existenz einer in dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten auftretenden Repulsionskraft mit aller der Wahrscheinlichkeit dargethan ist, mit der man überhaupt physikalische Kräfte nachweisen kann, dafs hiernach bei der nichtstationären Ausbreitung solcher Flüssigkeiten, deren Ausbreitung stationär gemacht werden kann, sobald die hinreichend dünne Schicht hergestellt ist, und bei der durch oberflächliche Aufnahme von Dämpfen erzeugten Ausbreitung die nämliche Repulsionskraft wirkt, und dafs man endlich der Annahme dieser Kraft nur bei den Flüssigkeiten überhoben ist, deren Ausbreitung nicht stationär gemacht werden kann.*

Auf die stationäre Ausbreitung ist in den neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand keine Rücksicht genommen.

Heidelberg, im November 1869.

V. *Bemerkungen zu zwei Aufsätzen von
W. von Bezold und E. Edlund
über elektrische Erscheinungen;
von R. Clausius.*

Im Junihefte 1869 dieser Annalen befindet sich ein interessanter Aufsatz von W. von Bezold »über das Verhalten der isolirenden Zwischenschicht eines Condensators«, welcher auf einen von mir über denselben Gegenstand veröffentlichten Artikel¹⁾ Bezug nimmt, und mir in einem Punkte Veranlassung zu einer kurzen Erwiderung giebt.

Der Verf. bespricht zwei aus seinen experimentellen Untersuchungen abgeleitete Ergebnisse, welche er schon in früheren Aufsätzen angeführt hatte, und deren eines er jetzt nach neueren Beobachtungen mit bestimmten Zahlen belegt, nämlich dafs bei Franklin'schen Tafeln von verschiedener Glasdicke die Abnahme der disponiblen Ladung mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich gehe, und dafs eine dünne Zwischenschicht, welche zwischen Belegung und Glasplatte oder zwischen zwei gleichzeitig angewandten Glasplatten eingeschaltet wird, ebenfalls einen wesentlichen Einfluß auf jene Geschwindigkeit ausübe. Er meint, dafs diese Thatsachen mit einer von mir entwickelten Formel im Widerspruch stehen, und stellt am Schlusse seines Aufsatzes unter anderen folgenden Satz auf: »Aus den Formeln, in welche Clausius die Kohlrausch'sche Theorie der Rückstandsbildung gefafst hat, ergeben sich genau dieselben Widersprüche mit der Erfahrung, welche ich schon früher aus dieser Theorie auf andere Weise abgeleitet habe.«

Ich kann der in diesem Satze ausgedrückten Ansicht nicht beipflichten.

Zunächst mufs ich sagen, dafs in meiner Formel die Zeit, in welcher die Zustandsänderung der Franklin'schen Tafel stattfindet, gar nicht vorkommt, sondern nur der Endzustand,

1) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, zweite Abtheilung, S. 135.

dem sie sich nähert, und dafs die Voraussetzung, von welcher von Bezold ausgeht, um nachzuweisen, dafs bei Platten von verschiedener Dicke die von mir angenommene Veränderung in gleichen Zeiten stattfinden müfste, in seinen eigenen Versuchen nicht erfüllt ist. Er sagt, wenn man eine Tafel von gegebener Dicke mit der Anfangsladung L_0 versehe, und einer zweiten Tafel von n facher Dicke eine n mal so grofse, also durch nL_0 ausgedrückte Ladung gebe, so sey die Kraft, welche im Innern des Glases wirke, überall gleich grofs, und somit müsse auch die innere Veränderung in gleichen Zeiten mit gleicher Stärke eintreten.

Hierbei ist schon ein kleines Versehen gemacht, welches ich aber nur beiläufig erwähne, indem es wahrscheinlich auf einem Schreibfehler beruht. Er hat nämlich auf der vorhergehenden Seite gesagt, dafs die mit dem Buchstaben L bezeichnete Ladung der Tafel die betreffende *Elektricitätsmenge* bedeuten solle. Wenn man aber eine n mal so dicke Tafel mit der n fachen Elektricitätsmenge ladet, so ist die Kraft, welche im Innern wirkt, nicht gleich, sondern n mal so grofs. In seinen früheren Aufsätzen hat von Bezold aber unter der mit L bezeichneten Ladung die Potentialniveaudifferenz der beiden Belegungen verstanden, welche durch das Sinuselektrometer gemessen wird, und wenn man diese Bedeutung auch hier beibehält, und voraussetzt, dafs die n mal so dicke Tafel bis zur n fachen Potentialniveaudifferenz geladen werde, so ist der Schluss, dafs die Kraft im Innern gleich sey, allerdings richtig.

Vergleicht man nun aber mit dieser bei der theoretischen Betrachtung gemachten Voraussetzung die Umstände, unter welchen seine Versuche angestellt wurden, so stimmen diese damit nicht überein. In seinen Versuchen hat er nämlich die verschieden dicken Tafeln zu angenähert gleichen Potentialniveaudifferenzen geladen, und dann jedesmal die Abnahme der disponiblen Ladung beobachtet. In diesem Falle waren die von Anfang an wirkenden Kräfte nicht gleich, und die obige Schlussweise kann also auf ihn nicht ohne Weiteres angewandt werden.

Der vorstehende Einwand, welcher sich nur auf die unvollständige Begründung eines angewandten Satzes bezieht, dessen Richtigkeit oder Wahrscheinlichkeit übrigens dahingestellt bleiben mag, ist nicht der Haupteinwand, welchen ich gegen die in von Bezold's Aufsätze enthaltene Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung zu erheben habe. Der Haupteinwand ist vielmehr auf einen anderen Punct gerichtet, zu dessen Auseinandersetzung ich jetzt übergehe.

Die in meinem Artikel angestellten Betrachtungen beziehen sich auf eine innere Veränderung des Glases, welche nach der Ladung der Franklin'schen Tafel oder Leydener Flasche vor sich geht, und nach der Entladung wieder zum grössten Theile rückgängig wird, und dadurch zur Entstehung einer neuen disponiblen Ladung, des sogenannten Rückstandes, Veranlassung giebt. Ich habe aber ausdrücklich gesagt, dafs ausserdem auch noch der Umstand stattfinden kann, dafs das Glas ein unvollkommener Isolator ist. In diesem Falle mufs eine, je nach der Leitungsfähigkeit des Glases mehr oder weniger schnelle Abnahme der disponiblen Ladung erfolgen, welche von derjenigen Wirkung, die ich betrachtet habe, unabhängig und daher in meiner Formel nicht mit einbegriffen ist. Ich habe gesagt, dafs man diese Wirkung, so wie überhaupt diejenigen Elektricitätsverluste, welche durch mangelhafte Isolation verursacht sind, besonders in Rechnung ziehen müsse. Da nun die Versuche, welche von Bezold angestellt hat, sich nicht auf das Auftreten des Rückstandes, sondern nur auf die Abnahme der disponiblen Ladung beziehen, so habe ich schon in jenem früheren Artikel Bedenken dagegen ausgesprochen, die aus diesen Versuchen erhaltenen Resultate mit Formeln zu vergleichen, die nur für die Rückstandsbildung aufgestellt sind.

In seinem neuen Aufsätze spricht von Bezold wieder nur von solchen Versuchen, bei denen die Abnahme der disponiblen Ladung beobachtet wurde, und um die Anwendung, welche er von seinen Resultaten auf das Rückstandsphänomen macht, zu rechtfertigen, sagt er: »Die innigste Beziehung beider Phänomene (nämlich der Abnahme der

disp
von
Exp

Um
gear
glau
Bez
schl
dafs
träc
ra u
die
dre
sch
Dar
man
dar
63,
ra u
die
W
mit
spr
dis
Taf
sog
den
abg

thi
ang
Ur
ein
so

1)
2)

disponiblen Ladung und der Rückstandbildung) wurde schon von Kohlrausch vorausgesetzt und theilweise durch das Experiment bewiesen.“

In dieser Beziehung muß ich aber sagen, daß mir die Umstände, unter denen Kohlrausch und von Bezold gearbeitet haben, sehr verschieden zu seyn scheinen. Ich glaube nämlich, daß entweder das Glas, mit welchem von Bezold seine Versuche angestellt hat, als Isolator sehr viel schlechter ist, als das von Kohlrausch angewandte, oder daß bei seinen Versuchen anderweitige Ursachen zu beträchtlichen Elektricitätsverlusten stattgefunden haben. Kohlrausch hat drei Zahlenreihen mitgetheilt ¹⁾, aus denen man die allmähliche Abnahme der disponiblen Ladung bei den drei von ihm angewandten Apparaten (zwei Leydener Flaschen und einer Franklin'schen Tafel) ersehen kann. Daraus ergibt sich, daß bei diesen drei Apparaten, wenn man die ursprüngliche Ladung jedesmal durch die Zahl 100 darstellt, die disponible Ladung nach 10 Minuten noch resp. 63, 67 und 74 betrug. Bei der einen Flasche hat Kohlrausch die Beobachtung $1\frac{1}{2}$ Stunden fortgesetzt, und nach dieser langen Zeit hatte die disponible Ladung noch den Werth 35. Aus den Zahlenreihen, welche von Bezold mittheilt ²⁾, ergibt sich dagegen, wenn wir wieder die ursprüngliche Ladung jedesmal durch 100 darstellen, daß die disponible Ladung bei den beiden ersten Franklin'schen Tafeln nach 10 Minuten nur noch 3 betrug, bei der dritten sogar schon in 7 Minuten zu 3 herabgesunken war, und bei der vierten in noch nicht voll $3\frac{1}{2}$ Minuten bis zum Werthe 5 abgenommen hatte.

Eine so schnelle Abnahme der disponiblen Ladung nöthigt zu dem Schlusse, daß das Glas, welches von Bezold angewandt hat, ziemlich stark leitet, oder daß aus anderen Ursachen die Isolation mangelhaft war. Hätte er den nach einer Entladung wieder auftretenden Rückstand untersucht, so würde er gefunden haben, daß dieser nur einen sehr

1) Diese Ann. Bd. 91, S. 59.

2) Diese Ann. Bd. 137, S. 228.

kleinen Theil der vorausgegangenen Abnahme der disponiblen Ladung gebildet hätte. Unter diesen Umständen kann man unmöglich die Abnahme der disponiblen Ladung in der Weise für den Rückstand substituiren, um zu verlangen, daß eine Formel, die nur für diejenige Veränderung aufgestellt ist, welche zur Rückstandbildung Veranlassung giebt, und bei der die durch unvollkommene Isolation verursachten Verluste ausdrücklich ausgeschlossen sind, nun auch gerade das Gesetz, nach dem diese letzteren Verluste stattgefunden haben, richtig darstellen soll.

Auch bei den früher von ihm mit anderen Platten angestellten Versuchen, welche den Einfluß dünner Schichten zeigten, die entweder zwischen Glas und Belegung oder zwischen zwei Glasplatten eingeschaltet wurden, findet man, wenn auch nicht so auffällige, so doch immerhin noch sehr schnelle Abnahmen der disponiblen Ladung, z. B. in dem ersten Versuche ¹⁾, wo zwei Glasplatten als Isolator angewandt waren, in noch nicht voll 2 Minuten (102 Secunden) eine Abnahme von 100 zu 29. Man muß also auch hier entweder beträchtliche Leitung des Glases, oder andere Ursachen zu Elektricitätsverlusten vermuthen.

Ich muß demnach darauf beharren, daß, da von Bezold nicht die Rückstandbildung, sondern nur die Abnahme der disponiblen Ladung untersucht hat, und da er ferner diese Abnahme so groß gefunden hat, daß der Rückstand nur einen kleinen Theil davon bilden konnte, seine Versuche nicht geeignet sind, über die Richtigkeit der auf die Rückstandbildung bezüglichen Theorien zu entscheiden.

Im Anschlusse an die vorstehende Besprechung möchte ich mir noch eine kurze Bemerkung über einen anderen Aufsatz erlauben.

Im siebenten letztjährigen Hefte dieser Annalen befindet sich ein Aufsatz von Edlund »über die Ursache der von Peltier entdeckten galvanischen Abkühlungs- und Erwärmungs-Phänomene«. Hierin wird von der von Peltier ent-

1) Diese Ann. Bd. 114, S. 434.

deckten Erscheinung gesprochen, daß ein galvanischer Strom an der Löthstelle zwischen zwei Metallen, z. B. zwischen Wismuth und Antimon, je nach seiner Richtung entweder Erwärmung oder Abkühlung verursacht. Der Verf. sagt darüber ¹⁾: »Es ist an und für sich sehr bemerkenswerth, daß der galvanische Strom unter gewissen Verhältnissen eine Absorption der Wärme hervorbringen kann, da seine gewöhnliche Wirkung eine Production derselben ist. Ich habe deshalb geglaubt, daß eine Angabe der Ursache dieses Verhältnisses von einigem Interesse seyn werde«. Aus dieser Stelle und aus der Art, wie im weiteren Verlaufe des Aufsatzes die Erscheinung mit Hülfe der mechanischen Wärmetheorie erklärt wird, könnte man vielleicht schliessen, daß diese Erscheinung bisher unerklärt gewesen und noch nicht vom Gesichtspuncte der mechanischen Wärmetheorie aus betrachtet worden sey. Ich glaube daher, diesem Aufsatze gegenüber an meine i. J. 1853 erschienene Abhandlung »über die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelektrischen Erscheinungen« ²⁾ erinnern zu dürfen, worin ich den Wärmeverbrauch und die Wärmeerzeugung an den Löthstellen zweier Metalle unter Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie betrachtet und erklärt habe. Ich habe darin unter Andern gesagt ³⁾, daß man die Thermokette mit einer durch Wärme getriebenen Maschine, z. B. einer Dampfmaschine, vergleichen könne, wobei die erwärmte Löthstelle dem geheizten Theile, also dem Dampfkessel, und die kalte Löthstelle dem Condensator entspreche.

Bonn, October 1869.

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 477.

2) Diese Ann. Bd. 90, S. 513 und Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 175.

3) Diese Ann. Bd. 90, S. 529 und 533 und Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 189 und 192.

VI. Historische Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Hrn. G. Magnus über die Reflexion der Wärme; von H. Knoblauch.

Hr. Magnus hat in seinem Bericht an die Berliner Academie im Juli 1869, welcher in diesen Annalen Bd. 138, S. 174 bis 176 abgedruckt ist, sich mit der Frage beschäftigt, »wie sich die Körper in Bezug auf ihr Reflexionsvermögen verhalten, ob ähnliche Verschiedenheiten, wie sie in Bezug auf die Absorption und den Durchgang der Wärme bei Körpern, die sich gegen das Licht ganz gleich verhalten, beobachtet sind, auch in Bezug auf die Reflexion der Wärme vorkommen.«

Derselbe erwähnt zur Litteratur nur einer Untersuchung der Herren de la Provostaye und Desains vom Jahre 1849, welche die Wärme einer Lampe, nachdem sie durch Glas oder Steinsalz gegangen oder prismatisch zerlegt war, von einigen Metallen reflectiren ließen; übergeht aber, daß die Beantwortung jener Frage den Inhalt einer von mir verfaßten Abhandlung ausmacht, welche Hr. Magnus selbst im Mai 1845 die Güte hatte, der Berliner Academie vorzutragen und welche aus den Monatsberichten in den 65^{ten} Band dieser Annalen S. 581 bis 592 aufgenommen ist, so wie einer, auf eine größere Anzahl von Wärmequellen und mehr als 70 reflectirende Körper sich beziehenden Arbeit, welche einen Theil einer 1846 erschienenen Dissertation: *de calore radiante disquisitiones* p. 54 bis 101 bildet, die ich als ein Zeichen meiner Hochachtung Hrn. Magnus gewidmet hatte, und welche in wörtlicher Uebersetzung, wenn zwar mit abgekürzter Litteratur, in diesen Annalen 1847, jener Theil im Bde. 71, S. 1 bis 68 sich findet. Die auf diese Untersuchungen folgenden Beobachtungsreihen, ebendaselbst 1857, Bd. 101, S. 177 bis 213 und 1860, Bd. 109, S. 595 bis 606 hatten die Absicht, die vorliegende Frage möglichst nach allen Seiten hin zu erschöpfen.

Ohne den besonderen Inhalt dieser mühevollen, Jahre in Anspruch nehmenden Arbeiten hier noch ein Mal durchsprechen zu wollen, in dem Vertrauen, daß derselbe, wenn er es verdient, auch ohne mein Zuthun, weiteren Eingang in die Lehre von der strahlenden Wärme sich verschaffen wird, glaube ich mich darauf beschränken zu dürfen, anzugeben, wo in den bezeichneten und damit eng zusammen hängenden Abhandlungen diejenigen Ergebnisse sich finden, welche Hr. Magnus als die seiner jüngsten Beobachtungen in Anspruch nimmt. Kürze halber will ich auch nur auf das in diesen *Annalen* Enthaltene verweisen, und die Vorarbeiten Anderer aus der, bei jeder einzelnen meiner Abhandlungen nach bestem Wissen mitgetheilten Litteratur als bekannt voraussetzen.

Am Eingange seiner Veröffentlichung bezieht sich Hr. Magnus auf einen, der Academie am 7. Juni 1869 gelieferten Nachweis, daß es Körper giebt, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen ausstrahlen und man darnach erst jetzt in dem Steinsalz eine derartige Substanz, in andern Körpern solche kennen gelernt habe, welche bei der Temperatur von 150° C. eine beschränkte Zahl von Wellenlängen aussenden.

Ganz abgesehen davon, daß jener Nachweis, auf welchen Hr. Magnus sich beruft, ein mündlicher gewesen seyn muß, indem der publicirte Bericht vom 7. Juni (diese *Annalen* Bd. 138, S. 333) nicht die geringste Andeutung eines solchen, sondern nur eine einfache Versicherung enthält, ist hierauf zu bemerken, daß im 7^{ten} Bande dieser Zeitschrift, S. 59 bis 61 nach genauer Mittheilung der betreffenden Versuche und Messungen ausdrücklich hervorgehoben ist, wie die von gewissen Körpern unter 90° R. ausgesandte Wärme als einfach erscheine, weil sie, dem feinsten Prüfungsmittel gegenüber (Durchstrahlung durch diathermane Platten), sich stets als eine und dieselbe darstelle, sie möge direct von dem mäßig erwärmten Körper kommen oder von den ungleichartigsten Körpern zurückgeworfen¹⁾ oder durch die verschiedensten diathermanen Substanzen hin-

1) Diese *Annal.* Bd. 65, S. 585, 586; Bd. 71, S. 33 bis 37, 59 bis 63.

durchgegangen ¹⁾ seyn, während Strahlen einer mannigfaltigen Wärmequelle unter diesen Umständen die allergrößten Verschiedenheiten darbieten ²⁾. Eben dieses Mittel hatte auch erkennen lassen, daß die Erwärmung über 90° R., also über eine Temperatur, welche noch sehr weit von der Glühhitze entfernt ist, ausreiche, um schon bei einem und demselben Körper, z. B. einem erhitzten Metallcylinder, bereits eine Mannigfaltigkeit von Strahlen hervortreten zu lassen, wie dies Bd. 70, S. 222, 223; Bd. 71, S. 35, 36, 60 näher belegt ist. Eine besondere Ermittlung hat sich auch gerade damit beschäftigt, wie weit diese Mannigfaltigkeit bei jenen niederen Temperaturen eine sehr geringe sey und wie sie mit der Steigerung derselben zunähme (Bd. 71, S. 60 bis 67).

Die Beantwortung der Hauptfrage nach dem Verhalten der reflectirenden Körper bezieht Hr. Magnus nur auf die zurückgeworfenen Wärme-Mengen. Vier Körper: Silber und drei diathermane Substanzen: Glas, Steinsalz und Flussspath werden erwähnt und unter ihnen zeigt nur der Flussspath, den vom Steinsalz oder Sylvin ausgesandten Wärmestrahlen gegenüber, ein ungleiches Reflexionsvermögen.

Die in derselben Rücksicht von mir angestellten Versuche haben das Reflexionsvermögen jener großen Zahl verschiedener reflectirender Flächen, gegenüber den Wärmestrahlen einer Argand'schen Lampe, rothglühenden Platins, einer Alkoholflamme und eines dunkelheißen Metallcylinders, ermittelt und an den meisten ergeben, daß sie die verschiedenen Strahlen in ungleicher Menge zurückwerfen. Bei einigen unter ihnen, z. B. beim Carmin und schwarzen Papier, trat dieß so eigenthümlich hervor, daß eine förmliche Umkehr in dem Sinne erfolgte, daß Carmin die Strahlen der Argand'schen Lampe besser als schwarzes Papier, dieß dagegen die Wärme des heißen Cylinders besser als Carmin reflectirte. Während die ausführliche Mittheilung aller Einzelheiten im Bde. 71, S. 48 bis 53 sich findet, hebt auch der im Jahre 1845 an die Academie erstattete Bericht unter

1) Diese Annal. Bd. 70, S. 360, 361; Bd. 71, S. 60.

2) Diese Annal. Bd. 70, S. 360, 361; Bd. 71, S. 12 bis 21, 24 bis 38, 58 bis 67.

Anderem dieses Verhalten ausdrücklich hervor (Bd. 65, S. 587, 588). Das gesammte Ergebniss schien sich nicht bezeichnender darstellen zu lassen, als: *es könne, mit Ausnahme von Kohle und Metall, von keinem Körper gesagt werden, dafs er die Wärme überhaupt besser oder schlechter als ein anderer reflectire, weil sich diefs Verhältnifs mit jeder Bestrahlung ändert* (Bd. 71, S. 56).

Charakteristischer aber als bei der Ermittlung der zurückgeworfenen Quantitäten tritt das Verhalten der reflectirenden Körper bei der Untersuchung der *Eigenschaften* hervor, *welche die Wärmestrahlen vor und nach ihrer Zurückwerfung (z. B. in ihrer Fähigkeit, diathermane Substanzen zu durchdringen) zu erkennen geben*. Die betreffenden Resultate finden sich: Bd. 65, S. 581 bis 586; Bd. 71, S. 4, 5, 10 bis 45, 58 bis 67; Bd. 101, S. 177 bis 188, 191 bis 195; Bd. 109, S. 595 bis 601.

Erst der *Zusammenhang* beider Erscheinungen: *der Mengen und der Eigenschaften der bei ungleichen Wärmequellen von verschiedenartigen Körpern reflectirten Strahlen* läfst deren Einwirkung auf die strahlende Wärme ganz überblicken und giebt in Verbindung mit der Erwärmung der Körper durch die nicht zurückgeworfenen Strahlen (Bd. 70, S. 231, 232) über den gesammten dabei stattfindenden Vorgang vollen Aufschluss. Er weist *direct* eine *auswählende Absorption* als eine Thatsache nach, welche beim Licht nur als eine für die Erklärung angenommene Hypothese erscheint (Bd. 65, S. 586 bis 589; Bd. 71, S. 45 bis 54).

Stellte sich in diesen Resultaten bei der *Reflexion* eine neue Uebereinstimmung zwischen den *Wärme- und Lichterscheinungen* dar, wie sie zuerst bei dem *directen* Vergleich der von verschiedenen Wärme- und Lichtquellen ausgehenden Strahlen, dann bei dem *Durchgange* durch verschiedene diathermane Körper sich ergeben hatte, so lag es auch hier nahe, optisch gleichartige Flächen in ihrem thermischen Verhalten zu untersuchen, und die verschiedenartigsten Gruppierungen der reflectirenden Körper aus diesem Gesichtspuncte in dem Bericht vom Jahre 1845 (Bd. 65, S. 589 bis 592) und in der ausführlicheren Arbeit (Bd. 71, S. 11 bis

68, 70) haben, wie ich meine, diese Frage nach allen Beziehungen betrachtet. Sie haben in Uebereinstimmung mit den darauf folgenden Vergleichen, unter Anderem gezeigt, daß die meisten gleichfarbigen Körper sich thermisch ungleich verhalten, daß gegenwärtig z. B. kein einziger weißer Körper bekannt ist, welcher auch alle Wärmestrahlen in gleichem Verhältniß zurückwürfe (Bd. 101, S. 200, 201). — Auch diese von Hrn. Magnus berührte und durch den Schluß seiner Mittheilung dahin beantwortete Frage, daß »ein Auge, welches die verschiedene Wellenlänge der Wärme wie die Farben des Lichts zu unterscheiden vermöchte, alle Gegenstände, ohne daß sie besonders erwärmt wären, in den allerverschiedensten Farben erblicken würde«, ist somit als eine damals erledigte zu betrachten.

Außer der verschiedenen Natur der reflectirenden Körper und der auf sie einfallenden Wärmestrahlen war auch die Beschaffenheit der Oberfläche (ungleicher Grad der Rauheit: Bd. 71, S. 24 bis 26; Bd. 101, S. 195 bis 199; bei Metallen auch ein verschiedenartiges Ritzen, parallel, senkrecht zur Reflexionsebene usw.: Bd. 71, S. 25 bis 27; Bd. 101, S. 203 bis 207), so wie der Neigungswinkel zwischen Fläche und Wärmestrahlen (Bd. 101, S. 201 bis 212; Bd. 109, S. 601 bis 606) in Betracht gezogen und deren Einfluß auf die Menge wie auf die Eigenschaften der zurückgeworfenen Wärme ermittelt worden.

Dies ist demnach seit geraumer Zeit der Stand der Sache bis zu dem Augenblicke gewesen, da Hr. Magnus diese, möglichst nach allen Seiten hin gerichteten Untersuchungen als nicht geschehen behandelt und die ihnen zu Grunde liegende Frage wie eine neue aufwirft. Fern liegt der Gedanke, ihm das Verdienst schmälern zu wollen, die vom Steinsalz, Sylvin und andern bisher nicht genannten Körpern ausgehende Wärme in ihrer Reflexion von Silber, Glas, Steinsalz und Flußspath untersucht zu haben, oder seine Resultate am Flußspath zu bestreiten, wenn zwar aus den unbeschriebenen¹⁾ Versuchen nicht zu ersehen, auf welche Weise

1) Während der Correctur wird mir bekannt, daß Hr. Magnus nachträglich ausführlicher über seine Versuche in den Abhandlungen der

die reflectirte Wärme von der eigen ausgestrahlten der zurückwerfenden Körper getrennt und der Einfluß der Durchstrahlung bei den diathermanen Reflectoren eliminirt worden ist; aber es widerspricht den Grundsätzen wissenschaftlicher Gerechtigkeit, ältere Untersuchungen zu ignoriren und allgemeine Ergebnisse als neu hinzustellen, welche seit 24 Jahren (ganz abgesehen von den überdies hier obwaltenden besonderen Verhältnissen) in der angesehensten Zeitschrift für Physik bekannt gemacht sind.

VII. *Ueber die Beziehungen zwischen den Raumveränderungen bei der Bildung starrer Verbindungen und der chemischen Verwandtschaft der Bestandtheile;*
von W. Müller in Perleberg.

Zwei Kräfte sind es, die nach unserer Kenntniß bei der chemischen Verbindung zweier Stoffe in Wirksamkeit treten, die anziehende der Massentheilchen, wenn man die chemische Verwandtschaft als eine solche Kraft ansieht, und die abstossende der den Körpern eigenthümlichen Wärme. Nimmt man nun an, wie es das von Kopp verallgemeinerte Neumann'sche Gesetz verlangt, daß in allen starren Verbindungen jedes Element mit der ihm auch vorher im freien Zustande eigenthümlichen Atomwärme constant vorhanden ist, so muß die Raumveränderung bei der Vereinigung mit der Verwandtschaft der Elemente zu- und abnehmen. Nach der Verschiedenheit der Moleküle bei den einzelnen Bestandtheilen erscheint es zwar nicht unwahrscheinlich, daß in verschiedenen Fällen eine verschiedenartige Lagerung erfolgt, auf der anderen Seite liegt es aber auch nahe anzu-

Berliner Academie vom Jahre 1869 berichtet. Die meiner Erwiderung zu Grunde liegende Frage wird jedoch von dieser Mittheilung nicht berührt.

nehmen, dafs bei Körpern, die in chemischer und physikalischer Hinsicht einander nahe stehen, die Gruppierung der Moleküle eine ähnliche ist. Bei verschiedenartiger Gruppierung könnte das Resultat der molekularen Anziehung, nach der obigen Ausführung die verhältnifsmässige Raumveränderung bei der Verbindung, verschieden ausfallen, bei ähnlicher Gruppierung wird es der Anziehungskraft entsprechen.

Setzt man also z. B. bei denjenigen starren Chlorverbindungen, denen man eine gleiche rationale Zusammensetzungsformel gegeben hat, die ähnliche Lagerung der Moleküle voraus, so müfste die stärkste Contraction da stattfinden, wo die grösste chemische Anziehungskraft beobachtet wird.

In welchem Maafse die Annahme zutrifft, ergiebt sich aus der folgenden Tabelle. Dieselbe enthält eine Zusammenstellung derjenigen starren Chlorverbindungen, bei denen das specifische Gewicht der Verbindung wie der Bestandtheile bekannt ist¹⁾. Die Condensation wurde gefunden durch Vergleichung des aus dem specifischen Gewicht der Verbindung gefundenen Aequivalentvolumens mit dem durch Addition der Aequivalentvolumina der Bestandtheile berechneten. Das specifische Gewicht des Chlors ist nur für den flüssigen Zustand bekannt, und es geht also der durch die unbekannte Volumenänderung beim Eintreten in den starren Zustand entstehende Fehler durch die Rechnung, indessen wird das Resultat derselben nicht wesentlich verschieden, wenn man selbst eine im Verhältnifs zu der an anderen Körpern beobachteten bedeutende Aenderung annimmt, da der Fehler jede einzelne Rechnung nach derselben Richtung hin ändert. Uebrigens wird dieser Punkt später weiter besprochen werden.

1) Einzelne Zahlen sind aus der Sammlung aller wichtigen Tabellen für Chemiker von R. Hoffmann entnommen; in derselben sind die Beobachter nicht angegeben, und daher sind diejenigen Zahlen, für welche dieselben nicht ermittelt werden konnten, mit einem Fragezeichen versehen.

Verbin- dung	Specifisches Gewicht	Beobachter	Äquivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdich- tung
K Cl	K = 0,865 Cl = 1,33 1,945	Gay-Lussac u. Thénard H. Lavy Kopp	39,12 = K 35,46 = Cl 74,58	45,23 = K 26,67 = Cl 38,34	71,90	1 : 1,88
Na Cl	Na = 0,972 2,15	Gay-Lussac u. Thénard Kopp	23 = Na 58,46	23,66 = Na 27,19	50,33	1 : 1,85
Ba Cl	Ba = 4,0 3,86	Clarke Boullay	68,5 = Ba 103,96	17,12 = Ba 26,93	43,79	1 : 1,63
Sr Cl	Sr = 2,54 2,803	?	43,84 = Sr 79,3	17,26 = Sr 28,29	43,93	1 : 1,55?
Ca Cl	Ca = 1,578 2,214	?	20 = Ca 55,46	12,67 = Ca 25,05	39,34	1 : 1,57?
Pb Cl	Pb = 11,445 5,68	Boullay Berzelius Karsten	103,56 = Pb 139,02	9,05 = Pb 24,48	35,72	1 : 1,46
Ag Cl	Ag = 10,48 5,46	Fahrenheit Karsten	108 = Ag 143,46	10,31 Ag 26,28	36,98	1 : 1,41
Hg Cl	Hg = 13,56 5,42	Karsten Boullay	100 = Hg 135,46	7,37 = Hg 24,39	34,04	1 : 1,36
Fe Cl	Fe = 6,03 2,528	Stahlschmidt Füllol	28 = Fe 63,46	4,81 = Fe 25,10	31,48	1 : 1,26

Kalium und Natrium zeigen bei ihrer Vereinigung mit Chlor also die stärkste Verdichtung, das Volumen des Kaliums allein ist sogar größer als das des Chlorkaliums, und diese beiden Metalle werden ja allgemein als die mit der größten Anziehungskraft zu Chlor begabten Elemente angesehen, sie entziehen den meisten derselben das Chlor ohne es selbst an andere abzugeben. Vergleicht man überhaupt die vorstehende Tabelle mit den in Gmelin's Handbuch der Chemie (5. Aufl., Bd. 1, S. 135) zusammengestellten Affinitäts-Columnen, so findet man, daß von den 36 hier vorliegenden Fällen 32 mit jenen Columnen übereinstimmen. In vier Fällen: Chloreisen und Chlorblei, Chloreisen und Chlorsilber, Chloreisen und Chlorsilber, Chlorquecksilber und Chlorsilber finden Abweichungen statt. Doch bezeichnet Gmelin selbst die genannten Columnen bei der Schwierigkeit des Gegenstandes nur als sehr ungefähre.

Da die für das specifische Gewicht angeführten Zahlen durch Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen sind, so kann sich die aus der Verdichtung sich ergebende Anziehungskraft zunächst nur auf gewöhnliche Temperatur beziehen. Bei der Vergleichung der obigen mit anderen Tabellen ist dieser Umstand ebenso zu beachten als der, daß häufig Beobachtungen zu Grunde gelegt sind, die auf nassem Wege angestellt wurden, und bei denen die Anziehung der verschiedenen Körper zum Wasser mit in Betracht kommt.

In den von Gmelin angeführten Columnen stehen Quecksilber und Silber nahe zusammen, das Quecksilber vor dem Silber, nach der oben aufgestellten Tabelle folgt das Quecksilber auf das Silber und die bestimmenden Zahlen 1,40 und 1,36 weichen nur wenig von einander ab, so daß diese Resultate gar nicht so sehr verschieden sind.

Auf den Unterschied in den Zahlen für Chlorcalcium und Chlorstrontium 1,55 und 1,57 darf bei der Schwierigkeit der Reindarstellung von Strontium und Calcium und in Folge davon der Bestimmung des specifischen Gewichts derselben wohl gar kein Gewicht gelegt werden.

Vergleichungen des berechneten Volumens mit dem gefundenen für zusammengesetzte Körper sind mehrfach ausgeführt worden; aber in keiner dieser Arbeiten habe ich den Gedanken ausgesprochen gefunden, daß die Contraction mit der chemischen Verwandtschaft ab- und zunehme. Filhol (*Ann. d. chim. et phys.*, t. III, p. 21 (1847)) giebt an, daß bei chemisch ähnlichen Körpern die Verdichtung gleich stark ist und sieht darin ein Mittel das specifische Gewicht des einen zu berechnen, wenn das des anderen bekannt ist, jene Relation zwischen Verdichtung und chemischer Anziehungskraft erwähnt er nicht.

Berechnet man für die Bromverbindungen ganz in derselben Weise die Verdichtungen, indem man das specifische Gewicht des flüssigen Broms zu Grunde legt, so ergeben sich folgende Resultate:

Verbin- dung	Specificches Gewicht	Beobachter	Aequivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdich- tung
K Br	Br = 2,98 2,415	Löwig Karsten	Br = 80 119,12	Br = 26,88 49,33	72,11	1 : 1,46
Na Br	3,079	?	103	33,45	50,54	1,51?
Ba Br	4,23	?	148,5	32,74	44,00	1,34?
Pb Br	6,63	Karsten	183,56	27,69	35,93	1,29
Ag Br	6,35	Karsten	188	29,61	37,11	1,25
Hg Br	5,92	Karsten	180	30,41	34,25	1,13

Die stärkste Contraction zeigt sich wiederum bei den Alkalimetallen, denen allgemein die größte Anziehungskraft dem Brom gegentüber zugeschrieben wird. Für Quecksilber und Silber ergibt sich dieselbe Reihenfolge wie oben bei den Chlorverbindungen.

Stellt man die Jodverbindungen zusammen und vergleicht die Verdichtungen, so findet man abnormals eine Bestätigung des ausgesprochenen Gesetzes, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Verbindung	Specificches Gewicht	Beobachter	Aequivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
K J	J = 4,948 3,091	Gay-Lussac Boullay	J = 126,88 166,00	J = 25,64 53,70	70,87	1 : 1,32
Na J	3,45	Filhol	149,88	43,45	49,30	1,11
Ba J	4,917	Filhol	195,38	39,74	42,76	1,08
Pb J	6,11	Boullay	230,44	37,71	34,69	0,92
Hg J	6,32	Boullay	226,88	35,89	33,01	0,92
Ag J	5,61	Boullay	234,88	41,87	35,95	0,86

Man findet hier bei einigen Verbindungen statt einer Verdichtung eine Ausdehnung, die Ausdehnung ist verschieden, für Blei geringer als für Silber entsprechend der grösseren Verdichtung der Chlor- und Bromverbindung des Bleis. Für Quecksilber und Silber ergiebt sich ein anderes Resultat.

Obgleich bei vielen Jodverbindungen die gefundene spezifische Wärme grösser ist als die berechnete, so hat man diese Abweichungen doch nicht zur Ausschliessung der genannten Verbindungen von dem allgemeinen Gesetze für ausreichend erachtet. Hält man das fest, so ist die angeführte Ausdehnung bei der Bildung der Jodverbindungen wohl schwer zu erklären, man sieht nicht ein, wodurch eine neue Lagerung der Moleküle entsteht, bei der das Resultat der Anziehung ein geringeres ist.

Nimmt man bei den verschiedenen Verbindungen des Jods eine ähnlich für die Ausdehnung einwirkende Ursache an, so muß der Grad der Ausdehnung ein Maass für die chemische Anziehungskraft seyn, wie es die obige Zusammenstellung angiebt.

Bei der grossen Aehnlichkeit der Verbindungen des Chlors, Broms und Jods ist eine ähnliche Lagerung der Moleküle bei denselben von vorn herein wahrscheinlich, und so liegt es nahe eine Vergleichung über die Verdichtung der sich entsprechenden Verbindungen anzustellen. Ein Hindernis stellt sich der Vergleichung entgegen in der Verschiedenheit des Aggregatzustandes, bei welchem das spezifische Gewicht und dadurch das Aequivalentvolumen der drei Elemente bestimmt wurde. Nach den Bestimmungen von Pierre und Regnault erleidet indessen das Brom beim Erstarren eine solche Contraction, daß sein Aequivalentvolumen dem des Jods fast genau gleich kommt. In der folgenden Zusammenstellung ist nun für Chlor eine ähnliche Contraction beim Erstarren angenommen, so daß dem Chlor, Brom und Jod im starren Zustande dasselbe Aequivalentvolumen, das des Jods = 25,54, zugeschrieben ist, eine Annahme, die nicht nur durch das chemische Verhalten, sondern auch durch die Isomorphie der entsprechenden Ver-

bindungen gestützt wird. Das Aequivalentvolumen erleidet übrigens gegen das oben zu Grunde gelegte keine grofse Veränderung, und es ergibt sich ausserdem, dafs diese Aenderung auf die vorliegenden Betrachtungen zunächst keinen wesentlichen Einfluss übt, indem die durch die Contraction bestimmte Reihenfolge nicht geändert wird.

Bei den Zahlen für die Verdichtung der Chlor- und Bromverbindungen sind die auf den flüssigen Zustand dieser Elemente sich beziehenden Zahlen in Klammern beigelegt.

Verbindung	Verdichtung
{ K Cl	1 : 1,85 (1,88)
{ K Br	1,44 (1,46)
{ K J	1,32
{ Na Cl	1,81 (1,85)
{ Na Br	1,47 (1,51)? ¹⁾
{ Na J	1,11
{ Ba Cl	1,59 (1,63)
{ Ba Br	1,31 (1,34)?
{ Ba J	1,08
{ Sr Cl	1,52 (1,55)?
{ Ca Cl	1,53 (1,57)?
{ Pb Cl	1,42 (1,46)
{ Pb Br	1,25 (1,29)
{ Pb J	0,92
{ Ag Cl	1,37 (1,41)
{ Ag Br	1,21 (1,25)
{ Ag J	0,86
{ Hg Cl	1,32 (1,36)
{ Hg Br	1,09 (1,13)
{ Hg J	0,92
{ Hg ₂ Cl	1,23 (1,26)
{ Hg ₂ Br	1,05 (1,09)
{ Hg ₂ J	0,96
{ Fe Cl	1,21 (1,26)
{ Cu ₂ Cl	1,22 (1,25)
{ Cu ₂ J	0,76?

1) Die Fragezeichen sind aus demselben Grunde gesetzt wie oben.

Man kennt nun die Affinitätsverhältnisse von Chlor, Brom und Jod so genau wie von irgend anderen Elementen, man weiß, daß durch Chlor das Brom und Jod und durch Brom das Jod aus allen Verbindungen und oft bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden werden, ohne daß eine für den Proceß möglicher Weise wesentliche Verbindung zwischen zwei der Elemente Chlor, Brom und Jod eintritt. Man hat also nach der Affinität die Reihenfolge Chlor, Brom und Jod so bestimmt gefunden als es überhaupt bisher möglich gewesen ist. In allen vorstehend angeführten Fällen, ohne auch eine Ausnahme, ergiebt sich aber dieselbe Reihenfolge aus dem Grade der Condensation. Diese Uebereinstimmung ist eine neue und die wesentlichste Stütze für die ausgesprochene Hypothese.

Man könnte vermuthen, daß für verschiedene Elemente das Verhältniß der Anziehungskraft und so auch der Zahlen für die Condensation der Verbindungen von Chlor, Brom und Jod dasselbe wäre; aber bei den angegebenen Zahlen ist eine solche Proportionalität nicht vorhanden.

Die Zahl der starren Verbindungen, für welche die zur Berechnung der Verdichtung nöthigen Data vorhanden sind, ist nicht groß. Außer den angeführten lassen sich noch die Schwefelverbindungen in Betracht ziehen. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	Specifisches Gewicht	Beobachter	Äquivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
K S	2,07 = S 2,180	Marchand und Scheerer Filhol	16 = S 55,12	7,73 = S 25,88	52,96	1 : 2,05
Na S	2,471	Filhol	39	15,78	31,39	1,99
Ni S	8,975 = Ni 5,65	Rammelsberg Rammelsberg	29 = Ni 45	3,23 = Ni 7,95	10,96	1,38
Fe S Fe S ₂	4,4 5,0 Schwefelkies	?	44 60	10 12	12,54 20,27	1,25? 1,69
Mn S	6,85 = Mn 4,025 Manganblende	Bergmann	27,6 = Mn 43,6	4,03 = Mn 10,3	11,76	1,14
Cu ₂ S Cu S	5,977 4,16	Karsten Karsten	79,44 47,72	13,12 11,47	14,83 11,28	1,13 0,98
Sb S ₃	6,715 = Sb 4,626	Marchand und Scheerer Breithaupt	120,3 168,3	17,92 = Sb 36,38	41,11	1,13

Verbindung	Spezifisches Gewicht	Beobachter	Äquivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
Pb S	7,505	Karsten	119,56	15,93	16,78	1 : 1,06
Zn S	6,915 = Zn 4,07 (3,924) Blende	Karsten	32,5 = Zn 48,5	4,7 = Zn 11,92	12,43	1,05
Hg S	8,06	Karsten	116	14,39	15,01	1,05
Sn S	7,29 = Sn	Karsten	58 = Sn	7,96 = Sn		
Sn S ₂	5,267 4,6	Boullay Karsten	74 90	15,27 19,57	15,69 23,42	1,03 1,19
Ag S	6,85	Karsten	124	17,71	18,04	1,02
As S ₃	5,76 = As 3,48	Lavoisier Mohs	75 = As 123	12,59 = As 35,35	35,78	1,01
As S ₂	3,544	Karsten	107	30,19	28,05	0,93
Cd S	8,60 = Cd 4,9	Stromeyer Breithaupt	56 = Cd 72	6,51 = Cd 14,70	14,24	0,97
Pt S	21,16 = Pt 8,847	Wollaston Böttger	98,5 = Pt 114,5	4,65 = Pt 12,94	12,38	0,96

Im Allgemeinen stimmen die aus dieser Tabelle zu machenden Folgerungen mit der Erfahrung ¹⁾ überein, nur dem Zink schreibt man wohl eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel zu. Auffällig könnte auch die starke Condensation von Zweifach-Schwefeleisen und Zweifach-Schwefelzinn im Vergleich zu Einfach-Schwefeleisen und Einfach-Schwefelzinn erscheinen, während doch die beiden ersteren beim Erhitzen zersetzt werden, die letzteren nicht, indessen ist einmal die Gruppierung der Moleküle bei diesen Körpern eine verschiedenartige, und sie sind nach den früheren Ausführungen nicht nothwendig mit den anderen zusammenzustellen, und auf der anderen Seite ist zu bedenken, daß die berechnete Verdichtung, wie schon früher hervorgehoben ist, die Anziehung bei gewöhnlicher Temperatur angiebt. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigen sich aber Zweifach-Schwefeleisen und Zweifach-Schwefelzinn in der That als die festeren Verbindungen, sie werden ungleich schwerer durch Säuren zersetzt.

Eine Vergleichung der Schwefelverbindungen und der Verbindungen des Chlors, Broms und Jods anzustellen dürfte nicht statthaft seyn, da die Atomwärme des Schwefels wesentlich geringer ist als die von Chlor, Brom und Jod unter denselben Verhältnissen. Vielleicht ist in Folge dieser geringeren specifischen Wärme die Condensation beim Schwefel verhältnißmässig stärker. So finden wir für Schwefel die grössere Verdichtung und doch erscheint die Affinität zwischen Chlor und Kalium grösser als zwischen Schwefel und Kalium, wenn auch ein bestimmtes Urtheil darüber nicht abgegeben werden kann.

Wenn man, gestützt auf die angeführten Thatsachen, das Gesetz verallgemeinert, so läßt es sich folgendermaassen aussprechen:

Von zwei ähnlich constituirten starren Körpern hält derjenige die Bestandtheile inniger gebunden, bei dessen Bildung die grössere Verdichtung stattfand.

1) Die von Bergmann auf trockenem Wege durch Erhitzen gewonnenen Resultate weichen nur für Nickel, das nach demselben auf Silber folgt, wesentlich ab.

Die unveränderte Atomwärme ist dabei unerläßliche Voraussetzung. Sind nun z. B. drei Elemente gegeben, und kennt man das specifische Gewicht derselben für sich und in Verbindung, so läßt sich, wenn nicht alle drei in Verbindung treten, vorausbestimmen, welche beiden sich vereinigen werden.

Nimmt man den Grad der Verdichtung der chemischen Verwandtschaft proportional, so könnte man Zahlen für das Verhältniß der Anziehungskraft bei den einzelnen Verbindungen gewinnen. Legt man das für Chlor im starren Zustande angenommene Aequivalentvolumen zu Grunde und setzt die Anziehungskraft zwischen Chlor und Kalium = 100, so würden sich für die übrigen Elemente folgende Zahlen ergeben:

$$K = 100$$

$$Na = 98$$

$$Ba = 87$$

$$Pb = 77$$

$$Ag = 74$$

$$Hg = 71 \text{ (Hg Cl)}.$$

Eine Vorstellung von dieser verschiedenen Contraction könnte man sich in folgender Weise bilden. Denkt man sich die kleinsten Theilchen der Elemente mit ihren Wärmesphären als Kugeln von verschiedener Größe, so könnte man den Fall annehmen, daß die Kugeln des einen Elements so klein wären, daß sie nur die Zwischenräume zwischen den anderen ausfüllten, es wäre dann das Volumen des einen Elementes bei der Vereinigung verschwunden, ja sogar könnte bei der größeren Nähe der Massentheilchen noch eine weitere Verdichtung eintreten. Wären hingegen die Kugeln für beide Elemente gleich, so könnte keine Contraction stattfinden. Von der Verschiedenheit der Kugeln würde also die Verschiedenheit der Verdichtung abhängig seyn.

Ob das Gesetz auch für flüssige Körper, bei denen die gemachte Voraussetzung zutrifft, Gültigkeit habe, war wegen mangelnder Data nicht zu ermitteln, doch zeigte sich z. B.

bei z
Butyl)

Da
sehr g
gespro
lassen
bunde
dafs d
und in
veränd
rung
und so
nicht

VIII
sä

Man
stallisi
kroske
nur a
narm
Kiesel
versch
setzte,
schied
sichtig
Quarz
Quarz
setzun
in ein
1) An

bei zwei ganz complicirten Verbindungen, Butylbromür und Butyljodür, für erstere eine stärkere Zusammenziehung.

Da die Volumenänderungen für sich verbindende Gase sehr genau bestimmt sind, so würde die Gültigkeit des ausgesprochenen Gesetzes für diese Körper sich leicht ermitteln lassen; aber eine Vergleichung der Atomwärme der unverbundenen und der in Verbindung getretenen Gase zeigt, daß die Atomwärme bei der Vereinigung vielfach wesentlich und in ganz verschiedenem Grade geändert wird. Die Unveränderlichkeit oder doch wenigstens gleichmäßige Aenderung der Atomwärme ist aber nothwendige Voraussetzung, und so kann das angegebene Princip auf gasförmige Körper nicht angewandt werden.

VIII. *Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege; von G. Rose.*

(Aus d. Monatsbericht, d. Berlin, Akademie, Juni 1869).

Man hat in der neuern Zeit Kieselsäure mehrfach in krystallisirter Form, wenn auch stets nur in sehr kleinen mikroskopischen Krystallen dargestellt, doch gelang dieß stets nur auf nassem, nie auf trockenem Wege. So stellte Senarmont¹⁾ sie dadurch dar, daß er eine Auflösung von Kieselsäure in verdünnter Chlorwasserstoffsäure in einer verschlossenen Glasröhre einer Hitze von 200 bis 300° aussetzte, worauf sich die Kieselsäure als sandiges Pulver abschied, das unter dem Mikroskop betrachtet aus lauter durchsichtigen deutlich erkennbaren Krystallen in der Form des Quarzes bestand. Daubrée, nachdem er früher schon Quarz in undeutlich krystallinischem Zustande durch Zersetzung von Chlor- oder Fluorkieselgas durch Wasserdämpfe in einer glühenden Porcellanröhre dargestellt hatte, erhielt

1) *Ann. de chim. et de phys.* 1851, Bd. 32, S. 142.

später noch etwas grössere, bis 2 Millimeter lange Krystalle auch in der Form des Quarzes, als er gewöhnliches Glas durch Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck zersetzte¹⁾. Wenn man den Quarz für sich allein bei hoher Hitze schmelzt, so bildet er beim Erkalten ein Glas. Da aber krystallisirte Kieselsäure wie Quarz als Gemengtheil von Gebirgsarten vorkommt, die wie Trachyt, Granit, Quarzporphyr in Lavaströmen, oder, in Spalten anderer Gesteine eingedrungen, als Gesteinsgänge vorkommen, also früher flüssig gewesen seyn müssen, so sollte man voraussetzen können, daß der Quarz sich auch durch Schmelzung, oder auf trockenem Wege bilden könne. Ich hatte deshalb in dieser Hinsicht schon früher Versuche angestellt und beschrieben²⁾, die es wahrscheinlich machten, daß sich Quarz oder wenigstens eine krystallisirte Kieselsäure auf trockenem Wege bilden könne. Ich zeigte, daß die Kieselsäure, die sich beim Schmelzen der Silicate mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr ausscheidet, krystallinisch und keine gewöhnliche amorphe Kieselsäure sey, da sie sich in Kalilauge nicht auflöst; aber sie scheidet sich hierbei in so kleinen, zusammengehäuften Krystallen aus, daß ich über ihre Form auch bei starker Vergrößerung unter dem Mikroskop nichts ausmachen konnte. Auch selbst bei Schmelzungen größerer Mengen im Platintiegel über der Gasflamme waren die Resultate nicht anders, und als ich ein Gemenge von geschmolzenem Phosphorsalz mit Adular, beide gepulvert und wohl gemengt im Platintiegel, dem Feuer des Porcellanofens aussetzte, zersetzte bei der großen Hitze des Porcellanofens das Platin des Tiegels das Phosphorsalz, der ganze Tiegel floß zu einem ganz krystallinischen Phosphorplatinregulus im Innern der übrigen verschlackten Masse zusammen; der Versuch gelang nicht.

Ich mußte diese Versuche unterbrechen, und habe sie später wieder aufgenommen, ohne im Stande zu sein, sie jetzt ganz zu Ende zu führen, was ich mir für eine spätere Zeit vorbehalte. Sie haben indessen jetzt schon zu einem

1) *Comptes rendus* von 1857, Bd. 45, S. 792.

2) Monatsberichte der Akademie von 1867, S. 140.

Result
demie
des P
fortge
ligkei
Raths
ner
phors
des g
theile
Schm
gut g
Chlor
sie si
weis
ausge
kann
dern
die re
axige
man
liegen
ben,
liegen
des G
Vers
Mate
3,100
Meng
tat fr
D
Eiger
vom
vom
Mexi
1) V
ge

Resultate geführt, das ich nicht unterlassen wollte, der Akademie vorzulegen. Ich habe die Schmelzversuche im Feuer des Porcellanofens der hiesigen Königl. Porcellanmanufactur fortgesetzt, was mir wie früher durch die große Bereitwilligkeit sowohl des Directors der Manufactur, des Hrn. Geh. Rath's Möller, als auch der Arkanisten, der HHrn. Dr. Elsner und Herzog möglich war. Zuerst wurde wieder Phosphorsalz mit Adular geschmolzt; wie früher drei Raumtheile des geschmolzenen und zerriebenen Salzes mit einem Raumtheile des zerriebenen Adulars, doch geschah diesmal die Schmelzung in einem Tiegel von Biscuit. Die Masse war gut geschmolzen; sie wurde in dem Tiegel mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure begossen, und warm gestellt, wodurch sie sich nach einiger Zeit unter Hinterlassung eines schneeweissen erdigen Rückstandes auflöste, welcher filtrirt und ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet, kann man sehen, daß er aus lauter einzelnen oder mit andern verbundenen durchsichtigen sechsseitigen Tafeln besteht, die regelmässig sind, da sie im polarisirten Licht sich wie einaxige Krystalle verhalten; bei der Düntheit der Krystalle sieht man bei denen die mit der Hauptfläche der Tafel horizontal liegen, kein Ringsystem und im Innern desselben keine Farben, aber sie erhellen nicht, oder nur wenn sie in schiefer Lage liegen, das durch gekreuzte Nicols hervorgerufene Dunkel des Gesichtsfeldes. Ihr specifisches Gewicht wurde in einem Versuche 2,311, bei einer Wiederholung mit demselben Material 2,317 gefunden. Zu dem erstern Versuche wurden 3,1004 Grammen, zu dem letztern zufällig eine fast gleiche Menge 3,1028 Gr. genommen. Ich halte das letztere Resultat für das genauere.

Die auf diese Weise erhaltene Kieselsäure hat also alle Eigenschaften des Tridymits oder der Kieselsäure in der vom Quarz verschiedenen Form, wie sie inzwischen von vom Rath in den Drusen des Trachyts von Pachuca in Mexico entdeckt¹⁾, und auch später von Sandberger in

1) Vergl. die Monatsberichte der Akademie von 1868, S. 201 und Pogendorff's Ann. von 1868, Bd. 135, S. 437.

den Trachyten vom Mont Dore und vom Siebengebirge aufgefunden ist. vom Rath giebt das specifische Gewicht des natürlichen Tridymits nach drei Versuchen mit verschiedenen Mengen zu 2,316, 2,312 und 2,295 an; die beiden ersten Zahlen sind mit denen, die ich gefunden, fast übereinstimmend.

Der von mir dargestellte Tridymit ist in Auflösungen von Kalihydrat und kohlensaurem Natron nicht völlig unlöslich, wie dies ja auch selbst der Quarz nach den Versuchen meines Bruders nicht ist¹⁾, aber sie ist doch nur sehr schwer auflöslich. Ich habe den künstlich dargestellten, selbst schon als feines Pulver erscheinenden Tridymit noch weiter im Achatmörser zerrieben, und eine Stunde mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, ohne dafs ich sah, dafs sich die angewandte Menge merklich verminderte. Das filtrirte kohlensaure Natron gab mit Chlorwasserstoffsäure gar keinen Niederschlag; das entstandene Chlornatrium aber zur Trocknifs abgedampft, liefs bei der Wiederauflösung in Wasser, einen geringen Rückstand von Kieselsäure. Wenn daher vom Rath angiebt, dafs der natürliche Tridymit in kohlensaurem Natron vollkommen auflöslich ist, so hat er offenbar nur kleine Mengen feingeriebenen Tridymits mit vielem kohlensauren Natron gekocht, was um so wahrscheinlicher ist, da der natürliche Tridymit bis jetzt nur in sehr geringer Menge vorgekommen ist; diese geringe Menge kann recht gut von dem kohlensauren Natron aufgelöst seyn, und der Tridymit auf diese Weise auflöslicher erscheinen, als er in der That ist.

Ich habe nun statt des Adulars pulverförmige amorphe Kieselsäure genommen, die aus kieselsaurem Natron durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt war, und ich der Güte des Hrn. Rammelsberg danke. Es wurden wieder 3 Raumtheile geschmolzen und zerriebenen Phosphorsalzes mit einem Raumtheil Kieselsäure im Biscuitiegel dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt; die Masse war wiederum gut geschmolzen, und in ihr hatten sich wie-

1) Vergl. Pogg. Ann. von 1859, Bd. 108, S. 17.

der
heifse
unter
sechs
baum
leicht
wora
bene
suche
Le
selsä
und
tem
gesch
gaben
säure
geno
nun
nend
größ
nicht
eben
ware
in d
klein
körn
wass
nicht
mögl
anhä
fand
wich
men
spec
schw
schm
Po

der die Krystalle ausgeschieden, die durch Auflösung in heissem Wasser getrennt wurden. Das erhaltene Pulver unter dem Mikroskop betrachtet, bestand aus noch grösseren sechsseitigen Tafeln wie früher, die auch häufig regelmässig baumförmig oder auf eine Weise gruppirt waren, die vielleicht der, die bei den natürlichen Krystallen vorkommt, und worauf sich der dieser Kieselsäure von vom Rath gegebene Name bezieht, entspricht, was noch weiter zu untersuchen ist.

Ich habe nun noch andere Auflösungsmittel für die Kieselsäure versucht; zuerst kohlen saures Natron. Da gleiche und doppelte Gewichtsmengen von Kieselsäure mit geglühtem kohlen sauren Natron im Platintiegel im Porcellanofen geschmolzen, wie ich fand, immer nur ein ganz klares Glas gaben, so wurde nun ungefähr die dreifache Menge Kieselsäure 8,4580 Grammen auf 2,9161 kohlen sauren Natrons genommen. Ich erhielt wieder ein klares Glas, in welchem nun aber kleine etwas graulichweisse schwach durchscheinende Kugeln porphyrartig eingemengt waren; sie hingen größtentheils an der Oberfläche des Glases, ragten hier aber nicht aus demselben hervor, sondern waren an der ganz ebenen Oberfläche wie abgeschnitten. Andere im Innern waren ganz rund, wenn sie sich nicht berührt, und dadurch in der Ausbildung gestört hatten. Im Bruch sind sie dicht; kleine Bruchstücke unter dem Mikroskop erscheinen feinkörnig. Das Glas, worin die Kugeln lagen, ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich; mechanisch war es von ihnen nicht völlig zu trennen; ich habe daher die Kugeln nur möglichst vom Glase befreit, und sie mit dem nun noch anhängenden Glase, sowie auch dieses selbst gewogen. Ich fand so das specifische Gewicht der Kugeln 2,373, das Gewicht des Glases 2,391. Man kann hiernach wohl annehmen, daß die Kugeln Tridymit sind, und daß das hohe specifische Gewicht nur durch das anhängende Glas, welches schwerer als der Tridymit, hervorgebracht ist.

Da ich schon früher gesehen hatte, daß Wollastonit geschmolzen, ein Glas giebt, so habe ich auch diesen als

Schmelzmittel versucht. 4 Raumtheile des zerriebenen Wollastonits von Perhenniemi in Finnland wurden mit 1 Raumtheil amorpher Kieselsäure gut gemengt, und im Biscuittiegel im Porcellanofen geschmolzen. Es bildete sich ein grünliches Glas, ganz erfüllt mit großen mit bloßen Augen deutlich erkennbaren tafelfartigen Krystallen, die sich gruppenweise radial verbunden hatten, wie es schien ganz nach Art des natürlichen Tridymits. Die sechsseitigen Tafeln stehen senkrecht zur Oberfläche des Glases, doch liegen einzelne horizontal auf der Oberfläche zerstreut. Sie erscheinen noch deutlicher in dünn geschliffenen Platten unter dem Mikroskop, sind aber auch hier ungeachtet ihrer Größe, ihrer Form nach nicht genauer zu bestimmen, da sie von dem umgebenden Glase, das von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird, nicht getrennt werden können ¹⁾. Dessen ungeachtet kann man wegen der Aehnlichkeit der Form nicht zweifeln, daß die Krystalle Tridymit sind, der sich also auch auf diese Weise gebildet hat.

Da die Titansäure sich bei der Schmelzung mit Borax ganz anders verhält wie bei der Schmelzung mit Phosphorsalz, und sich im erstern Falle beim Erkalten der geschmolzenen Masse Krystalle von Titansäure in der Form des Rutils, im letztern Falle in der Form des Anatases ausscheiden ²⁾, so schien es mir nöthig auch die Kieselsäure noch mit Borax dem Feuer des Porcellanofens auszusetzen. Ich schmelzte daher Boraxglas zuerst mit der doppelten Menge Kieselsäure, nämlich 4,4310 Grammen mit 8,2867 Gr. Kieselsäure, erhielt aber auf diese Weise nur ein ganz klares wasserhelles Glas ³⁾. Dasselbe wurde daher wieder fein

1) Das Glas, worin die Krystalle liegen, ist daher wahrscheinlich kein neutrales Silicat mehr, wie der Wollastonit; doch ist zu bemerken, daß der im Porcellanofen zu Glas geschmolzene reine Wollastonit, wenn auch fein zerrieben, von heißer Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig angegriffen wird, während doch der krystallisirte mit Leichtigkeit damit gelatinirt.

2) Vergl. die Monatsberichte der Akademie vom 1867, S. 130 und S. 450.

3) Die Kieselsäure verhält sich also gegen Borax ganz anders wie die Thonerde. Um Krystalle von dieser zu erhalten, schmelzte Ebelmen

zerrieb
mengt,
von
13,306
ein Gl
opalisi
weiß
welche
zusamm
recht
paralle
Chlor
löslich
Decke
fiel.
Forme
zu sel
besteh
Grupp
stalle
Schme
auch l
Tr
aus ei
Glühe
Kiesel
Brude
merk
bloß
nehme
sich d

4 T
bein
sch
doch

1) Ve
dies

zerrieben, und mit 5,0200 Grammen neuer Kieselsäure gemengt, so dafs also, wenn sich bei der ersten Schmelzung von dem Borax nichts verflüchtigt hatte, 4,4310 Borax mit 13,3067 Kieselsäure geschmolzt wurden. Es entstand nun ein Glas, das voller kleiner Blasen ist, und deshalb etwas opalisirt; auf ihm hatte sich zum Theil eine dünne schneeweisse Decke gebildet, die aus schmalen Streifen besteht, welche wiederum aus fasrigen, horizontal liegenden Theilen zusammengesetzt ist, die auf den Rändern der Streifen senkrecht stehen. Der äufsere Streifen ist dem Rande der Decke parallel, die innern liegen unregelmäfsig. Das Glas ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich, doch konnte durch Kochen damit ein Theil der Decke getrennt werden, wobei dieser in kleine Theile zerfiel. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigen sich nun die Formen des Tridymits. Krystalle sind hier nicht einzeln zu sehen, das was dem blofsen Auge als Fasern erscheint, besteht aus einer Gruppierung von Krystallen; aber diese Gruppierung und das was von der Form der einzelnen Krystalle zu sehen ist, ist ganz dem ähnlich, was sich bei der Schmelzung der Kieselsäure mit Phosphorsalz bildet, so dafs auch hier nur Tridymit entstanden war.

Tridymit bildet sich aber nicht blofs durch Ausscheidung aus einem Flufsmittel, sondern auch durch einfaches starkes Glühen sowohl der amorphen wie auch der rhomboëdrischen Kieselsäure. Diefs geht schon aus den Versuchen meines Bruders bestimmt hervor. Mein Bruder hatte 1859 die merkwürdige Entdeckung gemacht, dafs der Quarz durch blofses starkes Glühen, ohne an absolutem Gewicht abzunehmen, sein spec. Gew. bedeutend vermindere, während sich das des Opals etwas vergrößere ¹⁾. Fein gepulverter

4 Theile zerriebenen Boraxglases mit 1 Theil Thonerde ²⁾, worauf sich beim Erkalten sehr deutliche Krystalle in der Form des Corundes auschieden. Bei früheren Versuchen hatte er weniger Borax genommen, doch war dabei die Masse nicht zum völligen Flufs gekommen.

²⁾ Vgl. *Annales de chimie et de physique* 1851, Bd. 33, S. 63.

1) Vergl. H. Rose über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure in diesen Ann. von 1859, Bd. 108, S. 1.

Bergkrystall mit einem specifischen Gewichte 2,651 dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, sinterte zu einem Kuchen zusammen, der sich aber leicht zerdrücken liefs; sein spec. Gew. war dadurch auf 2,394 und nach einem nochmaligen Erhitzen auf 2,329 gesunken¹⁾. Amorphe Kieselsäure, wie sie bei den Analysen der Silicate gewonnen wird, mit dem specifischen Gewichte 2,2, erhielt durch das Brennen im Porcellanofen das höhere spec. Gew. 2,311. Dieselbe durch Zersetzung von Fluorkieselgas mittelst Wasser dargestellt, mit dem spec. Gew. 2,2 erhielt durch anhaltendes Weifsglühen ein spec. Gew. 2,301 und dann weiter dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt das spec. Gew. 2,291²⁾. Infusorienerde aus der Lüneburger Haide mit Chlorwassersäure und Wasser gereinigt, von dem spec. Gew. 2,2, im Feuer des Porcellanofens das spec. Gew. 2,303³⁾. Da damals der Tridymit noch nicht bekannt war, und man nur von den beiden Zuständen der Kieselsäure, dem amorphen des Opals, und dem krystallinischen des Quarzes Kenntnifs hatte, so schlofs mein Bruder aus seinen Versuchen, dafs durch blofs starkes Glühen im Porcellanofen der gepulverte Bergkrystall sich in amorphe Kieselsäure umändere, und das spec. Gew. der amorphen Kieselsäure bis zu 2,3 hinaufgehen könnte. Indessen ist die im Porcellanofen geglühte amorphe Kieselsäure nicht mehr amorph, und der geglühte Quarz noch krystallinisch, da beide, eine Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigen und bei gekreuzten Nicols heller erscheinen als der verdunkelte Grund, auch nach Beseitigung des Lichts durch reflectirende Flächen. Beide sind ferner in kohlensaurem Natron nur sehr wenig auflöslich, und da auch das specifische Gewicht ganz übereinstimmend mit dem des Tridymits ist, so ist auch anzunehmen, dafs alle diese Substanzen in der Hitze des Porcellanofens in diesen Zustand übergegangen sind⁴⁾.

1) Diese. Ann. Bd. 108, S. 7.

2) A. a. O. S. 16.

3) A. a. O. S. 14.

4) Feuerstein und Hyalith machen scheinbar eine Ausnahme, indem ihr

M
die d
leidet
War
dazu
theils
than.
Gran
schme
nur i
könni
gen
hatte
und
ken
Auch
amor
dafs
gesch
chen
sen,
eigen

spe
stei
so
wa
in
go
2,2
au
den
sch
ver
Po
fal

1) E
ent
2) D
lie

Mein Bruder hatte auch die Veränderungen untersucht, die der Quarz des Granits im Feuer des Porcellanofens erleidet. Ich hatte schon vor langer Zeit den Granitit von Warmbrunn¹⁾ im Porcellanofen schmelzen lassen, und hatte dazu denselben in kleine Stücke zerschlagen, und diese theils in einem Platin-, theils Kohlen- oder Biscuitigel gethan. Es waren aber auf diese Weise nur die Silicate des Granites zu einem graulichschwarzen blasigen Glas geschmolzen; der Quarz war, in seiner Form erhalten, und nur in seiner Beschaffenheit verändert, schneeweiss und feinkörnig geworden, von dem Glase wie früher von den übrigen Gemengtheilen umschlossen geblieben. Mein Bruder hatte den so veränderten Quarz aus dem Glase ausgesucht und sein specifisches Gewicht bestimmt; er fand es in Stücken gewogen 2,337, und zu feinem Pulver zerrieben 2,352. Auch diesen so veränderten Quarz hielt mein Bruder für amorphe Kieselsäure; das hohe specifische Gewicht zeigt, daß es Tridymit sey. Ich habe von dem im Porcellanofen geschmolzenen Granitit von Warmbrunn ein dünnes Plättchen zur Untersuchung unter dem Mikroskop schleifen lassen, und ebenso von einem im Porcellanofen geschmolzenen eigentlichen Granit von Annaberg in Sachsen²⁾, der im

spec. Gew. nach dem Brennen nicht ganz das des Tridymits ist. Feuerstein der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, wurde weiß und mürbe, so daß er sich leicht im Mörser zerreiben liefs, und sein spec. Gew. war dadurch bis auf 2,237 gesunken^{*)} und beim Hyalith von Waltsch in Böhmen mit einem spec. Gew. von 2,16 bis 2,15 nach Graf Schaffgotsch (er enthält 3 Theile Wasser) stieg das spec. Gew. nur auf 2,20^{**)}. Indessen ist der Feuerstein wohl keine ganz reine Kieselsäure, auch betrug sein spec. Gew. im ungeglühten Zustande nur 2,591, und der Hyalith, der sich beim Glühen sehr aufbläht, bildete eine poröse schwammige Masse mit glasartigen Stellen, war also nicht vollständig verändert, und sein spec. Gew. deshalb und auch wohl wegen seiner Porosität, ungeachtet er als Pulver gewogen wurde, zu gering ausgefallen.

*) A. a. O. S. 8.

**) A. a. O. S. 21.

- 1) Er ist durch die Abwesenheit des weißen Glimmers ausgezeichnet, und enthält nur schwarzen Glimmer.
- 2) Der vorzugaweise weißen Glimmer enthielt, und den ich der freundlichen Theilnahme des Hrn. Dr. Elsner verdanke.

Feuer des Porcellanofens dieselben Veränderungen erlitten hatte, nur war das Glas, wegen der fast völligen Abwesenheit des schwarzen Glimmers im Granit, nur lichte graulich-weiß geworden. Die Quarzstücke des geschmolzenen Granitits und Granits erschienen unter dem Mikroskop nun eckig-körnig, und zeigten eine deutliche Einwirkung auf das polarisirte Licht. In dem Glase des geschmolzenen Granits von Annaberg liegen aber andere kleine nadelförmige wasserhelle Krystalle theils einzeln zerstreut, theils sich um die Blasen des Glases radial, zum Theil auch tangential verbreitend, ohne aber in dieselben hineinzuragen. Sie gleichen ganz den nadelförmigen Krystallen, die in der Lava von Aphroessa bei Santorin in großer Menge eingewachsen sind und sich in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop zeigen¹⁾, und von Zirkel auch noch in vielen andern eruptiven Gesteinen beobachtet sind. Man kann selten die Endigung der durchsichtigen Krystalle deutlich erkennen, doch sieht man zuweilen hier eine Zuschärfung, und die Krystalle erscheinen so als langgezogene Sechsecke. Da die sechsseitigen Tafeln von bestimmt hexagonalen Krystallen, wie z. B. von Eisenglanz und einaxigem Glimmer, wenn sie eingewachsen vorkommen, sich oft zu langgezogenen Krystallen ausdehnen²⁾, so konnte es wohl seyn, daß dies auch hier der Fall wäre, und die Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg wie in der Obsidian oder Pechsteinlava von Aphroessa Tridymit sind. Es wären diese dann der Theil des Quarzes, der von dem Glase der Silicate aufgelöst und beim Erkalten wieder ausgeschieden wäre, während der übrige unaufgelöst gebliebene Quarz nur mit Beibehaltung der Form in Tridymit umgeändert ist.

Um zu bewirken, daß der sämtliche Quarz sich auflöse, habe ich den Granitit von Warmbrunn zu einem ganz feinen Pulver zerrieben, und ihn so im Biscuittiegel dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Ich erhielt nun ein schwar-

1) Vergl. die Beschreibung und Zeichnung dieser Krystalle von Zirkel in Leonhard's und Geinitz Jahrbuch von 1866, S. 769.

2) Vergl. die Monatsberichte d. Berl. Akad. von 1869, S. 345 u. 353.

zes,
Glas,
gesch
hatte,
der C
ständ
schme
schei
krosk
Schm
mit d
wied
dem
seyn
diese
denn
stein
auch
befin
dian
Felds
Hexa
eing
Telk
Sphä
licher
I
nur v
in k
Quar
Ums
Berg
Form
nen
ren

1) A

zes, an den Kanten mit grünem Lichte durchscheinendes Glas, das wenn auch noch voller Blasen, doch vollständig geschmolzen war, und die größte Aehnlichkeit mit Obsidian hatte, der ja auch nichts anderes als geschmolzener Trachyt, der Granit der neuern Zeit ist. Der Quarz hatte sich vollständig aufgelöst, aber die nadelförmigen Krystalle des geschmolzenen Granits von Annaberg wie auch andere Ausscheidungen waren auch in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop nicht sichtbar. Sie hatten sich auch bei der ersten Schmelzung des Granits von Warmbrunn nicht gezeigt, und mit dem Granit von Annaberg habe ich die Versuche nicht wiederholt. Wenn nun auch die ausgeschiedenen Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg Tridymitkrystalle seyn sollten, so wäre es doch nicht unmöglich, dafs sich auf diese Weise unter Umständen auch Quarzkrystalle bilden, denn sie finden sich, wenn auch nur sparsam, in dem Pechstein von Meissen, dem Perlstein von Tokey und zuweilen auch in Obsidian. In dem Berliner mineralogischen Museum befindet sich ein solcher von Humboldt gesammelter Obsidian von Zimapan in Mexico, in dem Krystalle von glasigem Feldspath, Oligoklas und Quarz, und letzterer in deutlichen Hexagondodecaëdern und in nicht unbedeutender Menge eingeschlossen sind, und ein anderer Obsidian, angeblich aus Telkobanya in Ungarn, mit fast zollgrofsen deutlich fasrigen Sphärolithkugeln ganz erfüllt, der kleine Drusen von deutlichen durchsichtigen Quarzkrystallen enthält.

Die Umänderung in Tridymit erleidet der Quarz doch nur wenn er gepulvert, oder wie beim Schmelzen des Granits in kleinen Stücken angewandt wird. Grofse durchsichtige Quarzkrystalle erleiden diese Veränderung unter denselben Umständen nicht. Mein Bruder hatte einen wasserhellen Bergkrystall dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt ¹⁾; Form, Durchsichtigkeit und spec. Gew., das vor dem Brennen 2,651 und nach demselben 2,650 gefunden wurde, waren gleich geblieben, die ganze Veränderung, die wahrge-

1) A. a. O. S. 6.

nommen werden konnte, bestand nur in einigen Sprüngen, die er erhalten hatte. Kleinere Krystalle von derselben Druse, die nach unten zu, wo sie aufgesessen hatten, nur durchscheinend waren, hatten auch am obern Ende nur einzelne Sprünge erhalten, am untern Ende waren sie undurchsichtiger, weiß und sprüngiger geworden, so daß sie sich mit dem Finger leicht zerbröckeln ließen; sie waren hier auch schon etwas in ihrer Beschaffenheit verändert worden, was das spec. Gew. anzeigte, welches, nachdem die zerbröckelten Stücke fein zerrieben waren, nur zu 2,613 gefunden wurde. Mein Bruder erklärt dieß Verhalten durch die vielen Sprünge, die bei den aufgewachsenen Krystallen am untern Ende vorkommen, und die Ursache ihrer Undurchsichtigkeit an diesen Theilen wären, indem sie die Einwirkung der Hitze erleichterten, welche durch das Pulvern des Krystalls noch vermehrt würde. Es ist indessen merkwürdig, wie verschieden die verschiedenen Abänderungen des Quarzes sich in der Hitze verhalten. Während kleine durchsichtige Quarzkrystalle von Marmorosch im Platintiegel über eine Gasflamme $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt, sich gar nicht verändern, wird ein klarer durchsichtiger Quarzkrystall, wie er auf Chalcedon aufsitzend, in den Höhlungen der Mandelsteine von Island vorkommt, und ein ebenso vorkommender Amethyst aus Brasilien ganz schneeweiß, der erstere durch und durch, der letztere nur auf der Oberfläche und im Innern milchweiß. Ein großer klarer Bergkrystall mit noch etwas ansitzender Quarzmasse der Unterlage von Jerischau in Schlesien, erlitt im Porcellanofen nur die Veränderungen, wie sie mein Bruder beschrieben hat; ein ganz klares Bruchstück von einem größern Krystall aus der Schweiz blieb ganz durchsichtig, und erhielt nur unbedeutende Sprünge, während ein Bruchstück eines großen Krystalls von Amethyst aus Brasilien, oder von dem Amethyst wie er auf stängligem Quarz aufgewachsen in Wiesenbad bei Annaberg in Sachsen vorkommt, oder durchsichtige Quarzkrystalle auf einer dicken Lage von Chalcedon aus Island durch und durch schneeweiß, rissig, und in Tridymit umgewandelt

werd
aber
sich
Krys
schon
schon
nern
den S
felha
Täfe
ben,
ren
Ring
schei
erst
dene
sich
und
Man
sämm
ten
schu
ler
den
beim
dies
kry

der
Qu
nur
dur
blo
ben
der
Ter
Flu

werden. Bei dem Bergkrystalle aus der Schweiz kann man aber deutlich sehen, wie die Umänderung in Tridymit vor sich geht. Auf manchen Sprüngen, die der durchsichtige Krystall erhalten hatte, kann man beobachten, daß sich schon deutliche Täfelchen von Tridymit gebildet haben, die schon mit bloßen Augen zu erkennen sind. Auch im Innern sind außer den größern, längere Strecken durchsetzenden Sprüngen ganz kleine entstanden, bei denen man zweifelhaft wird, ob es wirklich Sprünge oder nicht ganz dünne Täfelchen von entstandenem Tridymit sind; sie spielen Farben, was von Sprüngen wie von dünnen Krystallen herrühren kann, zuweilen sieht man aber unter diesen feine weiße Ringe, die wie eine anfangende Bildung von Tridymit erscheinen. Wie dem auch seyn mag, so entstehen immer erst vor der Bildung des Tridymits im Quarz Spalten, auf denen nun der specifisch leichtere Tridymit Raum erhält sich zu bilden. Die leichte Umwandlung des Amethystes und des Quarzes auf Chalcedon in den Blasenräumen des Mandelsteines erklärt sich nun auch dadurch, daß diese sämtlich Zwillings-Krystalle sind, die aus Lagen von rechten und linken Krystallen bestehen, wodurch also wohl schneller Sprünge im Innern entstehen, und so auch schneller Tridymit gebildet werden kann. Diese Schneeweißwerden der durchsichtigen Quarzkrystalle aus dem Mandelstein beim Glühen erfolgt aber so sicher, daß man dadurch leicht diese Quarzkrystalle von den übrigen durchsichtigen Quarzkrystallen unterscheiden kann.

Aus dem Angeführten ergibt sich, daß die Darstellung der Kieselsäure in ihren drei heteromorphen Zuständen, als Quarz, Tridymit und Opal auf trockenem Wege bis jetzt nur bei den beiden letztern gelungen ist; bei dem Opal durch Schmelzung der Kieselsäure, bei dem Tridymit durch bloße Glühung derselben, oder durch Ausscheidung derselben aus einem Flussmittel bei seiner Erhaltung. Ob nun der Quarz, der specifisch schwerste, bei noch geringerer Temperatur oder durch viel langsamere Erhaltung eines Flussmittels sich darstellen läßt, muß weiteren Versuchen

vorbehalten bleiben. Aber anzunehmen, daß weil er bisher auf trockenem Wege nicht dargestellt ist, er sich auf diese Weise nicht darstellen lasse, wäre doch ein übereilter Schluss.

Nachtrag.

Ueber das Vorkommen des Tridymits in der Natur.

Der Tridymit scheint häufiger in der Natur verbreitet zu seyn, als nach den bisherigen Erfahrungen angenommen werden kann. Er findet sich nicht bloß in vulkanischen Gebirgsarten, sondern auch in Mineralien, die auf nassem Wege gebildet sind. Der Opal verschiedener Gegenden ist mit mikroskopischen Krystallen von Tridymit oft ganz erfüllt: so der Opal von Kosemütz in Schlesien, der in Gängen in verwittertem Serpentin vorkommt, der Opal (Kacholong), der in geraden Lagen mit Chalcedon wechselt aus Island, Hüttenberg in Kärnthen, Kaschau in Ungarn und ferner der Opal von Zimapan in Mexico. An den ersteren Fundorten erscheint er in rundlichen tafelartigen Krystallen, an dem letzteren in kleinen sechsseitigen Prismen mit geraden Endflächen, die sehr hübsch ausgebildet sind, aber hohl oder mit Opalmasse ausgefüllt zu seyn scheinen. Der Opal verliert durch diese Einmischung mehr oder weniger von seiner Durchsichtigkeit, der von Mexico ist ganz schneeweiß und nur an den Kanten durchscheinend, enthält aber ganz durchsichtige wasserhelle Stellen, die frei von eingemengten Krystallen sind und merkwürdiger Weise an den schneeweissen scharf abschneiden. Bei der Auflösung des Opals in Kalihydrat bleiben die eingemengten Krystalle zurück. Einen solchen Rückstand von Kieselsäure bei der Behandlung des Opals mit Kalilauge haben schon Fuchs, Rammeisberg¹⁾ und andere gefunden und man hat daraus geschlossen, daß dem Opale Quarz beigemengt sey; die Untersuchung unter dem Mikroskop zeigt, daß dieser Rückstand Tridymit sey.

1) Vergl. Pogg. Ann. 1861, Bd. 112, S. 183 und 190.

IX. Ueber den Enstatit im Meteoreisen von Breitenbach; von Victor von Lang.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. LIX, 1869.)

Das Meteoreisen von Breitenbach in Böhmen rührt offenbar von demselben Fall her, wie die Eisenmassen, die bei den benachbarten Orten Steinbach und Rittersgrün in Sachsen gefunden wurden; diese Meteoreisen zeigen angeschliffen genau dieselbe Structur. Sie bestehen nämlich aus einem Gerüste aus Eisen, dessen Höhlungen durch ein grünes Mineral ausgefüllt sind, daher sie auch von G. Rose in die Abtheilung der Pallasite gestellt werden. Die Hauptmasse des Meteoreisens von Breitenbach befindet sich in dem britischen Museum zu London, und wurde daselbst von meinem Freunde, Prof. N. S. Maskelyne, einer eingehenden chemischen Untersuchung unterworfen. Derselbe erhielt für das erwähnte grüne Mineral, das ein spezifisches Gewicht von 3,198 und eine Härte von 6 besitzt, genau die Zusammensetzung eines Enstatits von der Formel ($\frac{1}{3}\text{Mg } \frac{2}{3}\text{Fe}$)O, SiO₂.

Außer diesem Minerale fand aber Maskelyne noch ein zweites weißes Mineral, allerdings nur in geringer Menge, welches nahezu reine Kieselsäure ist, wahrscheinlich in der Form von Tridymit. Nachdem nun Prof. Maskelyne diese höchst interessanten Ergebnisse der Royal Society unlängst mitgetheilt hat, will ich auch die Resultate der krystallographischen Untersuchung jenes grünen Minerals veröffentlichen. Man wird daraus ersehen, daß auch die krystallographischen und optischen Eigenschaften mit denen des Enstatits stimmen, wenigstens so weit letztere an dem mangelhaften irdischen Materiale von Descloizeaux ermittelt werden konnten.

Die krystallographische Untersuchung war jedoch sehr schwierig; es lassen sich nämlich keine größeren Krystalle aus dem Meteoriten herausbringen. Zerschlägt man ein Stück desselben, oder giebt es in schwache Säure, welche

das Eisen auflöst, so erhält man immer sehr kleine Partikelchen, welche stets nur Fragmente eines größeren Krystalles sind. Es war daher, obwohl diese Krystalltheilchen mitunter sehr schöne Flächen zeigen, doch die krystallographische Deutung derselben sehr schwer, um so mehr, als diese Krystalle einen großen Flächenreichtum besitzen. Nachdem aber einmal das Krystallsystem und die vorherrschenden Flächen erkannt waren, war die Deutung neuer Krystallstückchen sehr erleichtert. Trotzdem konnte ich in ein paar Fällen die Orientirung des gemessenen Fragmentes nicht auffinden.

Eine weitere Schwierigkeit ist ferner, daß an manchen Krystallen, meist nur als schmale Abstumpfungen der Kanten, kleine Flächen vorkommen, die sehr hohe und darum unwahrscheinliche Werthe für ihre Indices geben. Es scheinen dieß in den meisten Fällen keine eigenthümlichen Flächen zu seyn, sondern nur die Abdrücke von Flächen benachbarter Krystalle, da diese Krystalle dicht nebeneinander lagernd die Hohlräume des Eisens stetig ausfüllen. Solche Flächen wurden nicht weiter berücksichtigt, wenn auch hiedurch der nachfolgenden Aufzählung beobachteter Flächen ein paar Fälle verloren gegangen seyn mögen. Aus den Messungen ergaben sich nun folgende Daten:

Krystallsystem: rhombisch.

Elemente $a : b : c = 0,87568 : 0,84960 : 1$.

Beobachtete Flächen 100, 010, 001, 011, 054, 302, 101,
102, 103, 104, 410, 520, 210, 530,
110, 120, 250, 130, 111, 121, 112,
122, 212, 133, 232, 124, 144, 324,
344, 524.

Die sphärische Projection (Fig. 1 Taf. II) giebt eine Uebersicht über die wichtigsten Zonenverhältnisse dieser Flächen. Die nachfolgende Tabelle enthält die Winkel, welche diese Flächen mit den drei Axenebenen bilden, gerechnet mit Hülfe der vorstehenden Elemente:

	<u>100</u>	<u>010</u>	<u>001</u>
011	90° 0'	40° 21'	49° 39'
054	90 0	34 12	55 48
302	30 18	90 0	59 42
101	41 12	90 0	48 48
102	60 16	90 0	29 44
103	69 10	90 0	20 50
104	74 4	90 0	15 56
410	14 27	75 33	90 0
520	22 25	67 35	90 0
210	27 6	62 54	90 0
530	31 44	58 16	90 0
110	45 52	44 8	90 0
120	64 8	25 52	90 0
250	68 47	21 13	90 0
130	72 5	17 55	90 0
111	53 31	52 13	58 38
121	65 57	32 48	69 5
112	63 48	62 56	39 21
122	69 43	44 22	52 37
212	45 28	68 49	52 6
133	76 9	42 16	51 3
232	60 37	40 41	64 34
124	76 11	60 29	33 12
144	79 32	41 28	50 27
324	53 34	65 55	46 6
344	60 59	41 48	55 31
524	39 7	71 1	57 4

Der beiläufige Habitus der Krystalle ist durch Fig. 2 Taf. II gegeben, welche eine ideale Combination vorstellt, indem die wirklich beobachteten Combinationen nur immer sehr kleine Theile eines ganzen Krystalles sind.

Was nun noch die optischen Verhältnisse dieser Krystalle betrifft, so habe ich eine gröfsere Anzahl nach ihren

Axenebenen angeschliffen, um die Lage der optischen Axen zu finden. Ich bin aber auf diese Weise, wenn auch das Schleifen selbst nicht schwierig war, doch nicht zum Ziele gelangt, weil bei so kleinen Krystallen ($\frac{1}{2}$ Millim. größte Dimension, im Durchschnitt) die Orientirung beim Schleifen allzu leicht verloren geht. Ein natürliches Spaltungsstück dagegen zeigte die Axen sehr schön. Ausser der Spaltungsfläche b waren an diesen Krystallen noch zwei Flächen n , o , für welche

$$\begin{array}{lll} bn = 25^{\circ} 50' & 25^{\circ} 52' & \text{berechnet} \\ bo = 44 \quad 48 & 44 \quad 22 & \text{"} \\ no = 37 \quad 15 & 37 \quad 22 & \text{"} \end{array}$$

gefunden wurde, so daß die Bezeichnung der Flächen $b(010)$, $n(120)$, $o(122)$ wird. Die Axenebene war parallel der Kante bn , ist also parallel der Fläche 100, während die erste Mittellinie senkrecht zu 010, die zweite senkrecht zu 001 ist. Der optische Charakter ist negativ, das Schema der optischen Orientirung daher

c b a.

Der scheinbare Axenwinkel gemessen in Olivenöl beträgt 98° für die Natriumflamme, auch ist derselbe für Roth etwas kleiner als für Violett. Dieser Zahl zufolge können die eigentlichen Axen nicht mehr in Luft austreten.

Das Orientirungsschema stimmt mit dem von Descloizeaux für den irdischen Enstatit gefundenen; nur ist letzterer positiv mit einem scheinbaren Axenwinkel von 80 bis 84° und $\varphi > \nu$ welch' letztere Angabe mit dem von mir gefundenen Resultate mit Rücksicht auf die vertauschten Mittellinien stimmt.

Für den Winkel der Prisma 110.010 giebt Descloizeaux $43^{\circ} 30'$, was ebenfalls nicht allzuweit von dem hier beobachteten Werthe $44^{\circ} 8'$ abweicht.

Theilbar scheinen die Krystalle ausser nach der Fläche (010) auch noch nach den Flächen (110) zu seyn.

X. *Ueber die Krystallform des Hypersthens;
von Victor von Lang.*

In dem letzten Hefte des eben geschlossenen Jahrgangs dieser Annalen (Bd. 138, S. 329) giebt Prof. G. vom Rath die krystallographische und chemische Beschreibung eines bei Laach gefundenen Minerals, welches Derselbe für ein neues hält und mit dem Namen Amblystegit belegt. Rath sagt zwar selbst von diesem Minerale, daß es in chemischer und krystallographischer Hinsicht eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Hypersthen zeigt, meint aber doch, daß man dieser Auffassung nicht Folge geben könne, denn erstens wäre der Hypersthen ein auf einige Punkte der Erde beschränktes Mineral, dessen Vorkommnisse durchaus keine Aehnlichkeit mit der Laacher Fundstätte bieten, und zweitens fehlten dem Amblystegit die den Hypersthen bezeichnenden Spaltungsrichtungen. Rath hatte aber, wie er selbst sagt, nur sehr kleine Krystalle zur Verfügung; von solchen ist es aber sehr schwierig Theilungsflächen zu erhalten, auch wenn dasselbe Mineral in derben Massen schon dem bloßen Auge keinen Zweifel über die Lage dieser Flächen läßt. Dafür giebt es genug Beispiele.

Das vom Rath untersuchte Mineral ist nämlich wirklich Hypersthen, denn es stimmt nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die Krystallform des neuen Minerals ist identisch mit der des Enstatits, welcher ja in eine Gruppe mit dem Hypersthen gehört und mit demselben offenbar isomorph ist. Die Krystallform des Enstatits habe ich nämlich an Krystallen aus dem Meteoreisen von Breitenbach bestimmt¹⁾, wobei die Identität dieser Krystalle mit dem von Descloizeaux beschriebenen irdischen Enstatit überdies durch die optische Untersuchung, und von meinem Freunde N. S. Maskelyne, durch chemische Analyse festgestellt wurde.

1) Sitzungsber. d. Wien. Akademie Bd. 59. (Auch S. 315 dieses Heftes.)

Für das von mir für den Enstatit gewählte Axensystem

$$a : b : c = 0,87568 : 0,84960 : 1$$

erhalten die von Rath angegebenen Formen die Symbole

$$b(100) \quad a(010) \quad m(110) \quad n(210) \quad h(108)$$

$$o(112) \quad i(122) \quad e(124) \quad u(324)$$

und wurden sämmtlich von mir, mit Ausnahme der Flächen *h*, beobachtet. Für die von Rath gemessenen Winkel ergibt sich aber aus dem angegebenen Atomverhältnifs:

	ber.	beob. Rath
110.010 =	44° 8'	*44° 10'
110.100 =	45 52	45 53
110.112 =	50 39	50 45
110.122 =	74 14	*74 18
108.108 =	16 15	16 15
112.010 =	62 56	63 0
124.010 =	60 29	60 34.

Die mit Sternchen versehenen Winkel wurden von Rath zur Berechnung des Atomverhältnisses verwendet, für welches er nach meiner Aufstellung 0,87720 : 0,85202 : 1 erhält.

Die Uebereinstimmung der angegebenen Winkel ist wohl überraschend, und für mich um so befriedigender als mir nur ungeheuer kleine Krystalsplitter zur Untersuchung zu Gebote standen.

XI. Beitrag zur Ozonfrage; von Otto Wolffenstein.

Zur Bestimmung der Dichtigkeit des Ozons bediente sich Soret (*Ann. de chim. etc.* 1867)¹⁾ des Terpentin- und des Zimmtöls, weil, wie er sagt, diesen beiden Oelen die merkwürdige Eigenschaft zukommt, *dafs sie das Ozon als solches — selbst nur dieses, aus einem Gemenge mit gewöhn-*

1) Diese Ann. Bd. 132, S. 165.

lichem Sauerstoff — absorbiren; den experimentellen Nachweis für diese Annahme bleibt er schuldig; wahrscheinlich fühlte er sich nur durch die Aehnlichkeit der Erscheinungen bei Oxydation durch das Terpentinöl und durch das Ozon veranlaßt, beide auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Diese Annahmen stehen im Widerspruch mit den bisherigen theilweis durch Versuche begründeten Ansichten der Chemiker: Schönbein spricht es wiederholt aus, das Terpentinöl absorbire gewöhnlichen Sauerstoff, der aber bei dieser Absorption im Ozon verwandelt werde; er habe Terpentinöl von der doppelten Bleichkraft des Chlorkalks erhalten. Auch Berthelot (*Ann. de chim. T. LVIII*) behauptet, die Absorption des reinen Sauerstoffs durch Terpentinöl, glaubt aber, im Gegensatz zu Schönbein, das das Terpentinöl nie Ozon enthalte, der Sauerstoff sey in diesem Oel in einer losen Verbindung und würde daher so leicht abgegeben. Den Versuchen Schönbein's kann Soret mit Recht entgegenhalten, das sie nicht genug Beweiskraft haben; er hat nie mit reinem Sauerstoff, nur mit atmosphärischer Luft operirt und hat nie eine Volumenverminderung des Gases bei der Absorption nachgewiesen. Die Resultate Berthelot's stehen in directem Widerspruch zu den Annahmen Soret's: jenen kann aber entgegengehalten werden 1) das Berthelot mit zu kleinen Gasmengen operirte, 2) das er in vielen seiner Versuche Quecksilber und Wasser zugegen hatte, und es nicht unwahrscheinlich ist, das diese beiden, zusammen, Sauerstoff in Ozon verwandeln können, 3) das, was auch nicht direct bewiesen, der Sauerstoff im Terpentinöl kein Ozon ist, er hält nur seine Annahme (lose Verbindung) für die wahrscheinlichere. Einige Klarheit in diese Angelegenheit zu bringen und die aufzuwerfenden Fragen endgültig zu entscheiden, wurden von mir einige Versuche in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Berlin ausgeführt.

Nach dem bisher Gesagten bleiben folgende Möglichkeiten:

A. Die oxydirende Eigenschaft des Terpentins öls basiert auf

- a) einem Gehalt an leicht ab- b) einem Gehalt an
gebbarem Sauerstoff. Ozon.

B. Das Terpentins öl, mit reinem ozonfreiem Sauerstoff zusammengebracht

- a) absorbirt diesen, b) bleibt ohne Wirkung auf diesen

C. Aus einem Gemenge von Sauerstoff und Ozon absorbirt das Terpentins öl.

- a) nur den Sauerstoff b) nur das Ozon
c) beides zu gleicher Zeit.

Also ist zu fragen:

A. Beruht die oxydirende Wirkung des Terpentins öls auf einem Gehalt an Ozon?

B. Findet eine Absorption von gewöhnlichem Sauerstoff durch Terpentins öl statt?

C. Wie verhält sich das Terpentins öl gegenüber ozonisirtem Sauerstoff?

A. Die oxydirende Wirkung des Terpentins öls könnte noch aufer auf den bisher betrachteten Möglichkeiten darauf basiren, daß es in Gegenwart überschüssigen gasförmigen Sauerstoffs dessen oxydirende Wirkung auf die oxydablen Körper vermittele. Um überzeugt zu seyn, daß dies nicht der Fall sey, daß vielmehr die oxydirende Wirkung dem Terpentins öl selbst, wenn es längere Zeit mit der Luft in Berührung gewesen, zukomme, wurden in ein Reagensglas etwa 5 CC. gesättigter Pyrogallussäurelösung ¹⁾, hierauf vorsichtig ein gleiches Volumen Terpentins öl und endlich einige Tropfen Alkali gebracht, dann schnell dicht über dem Spiegel des Oels zugeschmolzen. In Zeit von einer halben Stunde war die Pyrogallussäure vollständig geschwärzt, ein Effect, der durch die geringe Menge mit eingeschlossener Luft nicht hervorgebracht seyn konnte. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs wurde, an Stelle der Pyro-

1) Die Lösungen der Reagentien wurden stets vor dem Gebrauch stark erhitzt, unter Luftabschluß abgekühlt.

gallussäure Jodkalium genommen; in kurzer Zeit war dann eine starke Jodausscheidung zu constatiren. Demnach ist das Terpentinöl selbst Träger der oxydirenden Wirkung. Bei einem der Röhrchen, das drei Tage gelegen hatte, war die gelbe Farbe der Jodausscheidung wieder verschwunden; beide Flüssigkeiten waren vollkommen klar. Für die Benutzung des Jodkalium bei den weiteren Versuchen war es von Wichtigkeit zu wissen, ob hier eine rein physikalische oder chemische Veränderung stattgefunden hatte. Das Röhrchen wurde in Quecksilber geöffnet; die Flüssigkeit war stark alkalisch, hinzugebrachter Stärkekleister *färbte sich nicht*, es war also kein freies Jod mehr vorhanden; vielleicht ist es mit dem Terpentinöl irgend eine Verbindung eingegangen. Hieraus folgt, daß die Pyrogallussäure ein besseres Reagens bei den Versuchen ist, besonders wenn man dem Terpentinöl seine oxydirende Wirkung rauben will, als das Jodkalium; bei letzterem ist man der Gefahr ausgesetzt, das Terpentinöl zu verunreinigen.

Neben dem zum Oxydiren anderer Körper verwendbaren Sauerstoff enthält das Terpentinöl (Berthelot a. O.) noch

1) einfach gelösten Sauerstoff, der durch ein anderes Gas austreibbar ist,

2) Sauerstoff in fester Verbindung, Oxydationsproducte des Terpentinöls, die, zum Theil noch unbekannt, wahrscheinlich eine kampherartige Zusammensetzung haben.

Berücksichtigt man diese Eigenschaften des Terpentinöls, so ist die Beantwortung der Frage A. durch folgende einfache Betrachtung gegeben:

Das Jodkalium wird durch Ozon oxydirt; hiezu wird aber nur ein Theil der im Molecul Ozon enthaltenen Atome verwandt, die andern Atome verwandeln sich in gewöhnlichen Sauerstoff zurück (Andrews und Tait, Annalen d. Chem. u. Pharm. 1861 u. 62). Wenn nun der im Terpentinöl befindliche Sauerstoff Ozon ist, so muß beim Oxydiren das Jodkalium durch jenes gewöhnlicher Sauerstoff frei werden; es müssen bei der Behandlung mit Jodkalium

also entweder Gasblasen aufsteigen, oder die Menge des durch ein anderes Gas austreibbaren Sauerstoffes wird vermehrt oder der freiwerdende Sauerstoff wird zur Oxydation eines Theils des Terpentinsöls verwandt. Hat man sich nun ein Terpentinsöl dargestellt, das frei von Harzen (Oxydationsproducten), frei von einfach gelöstem Sauerstoff ist, so wird der Nachweis, daß nach der Behandlung mit Jodkalium neue Harze sich gebildet haben, oder eine große Quantität gelösten Sauerstoffes wieder vorhanden ist, zugleich der Nachweis seyn, daß der im Terpentinsöl absorbirte Sauerstoff Ozon ist.

Das Terpentinsöl zu entharzen, würde man am vollständigsten durch Destillation mit Alkalien erreichen, dieselbe ist hier aber nicht anzuwenden, weil durch Erhitzen dem Terpentinsöl zugleich die oxydirenden Eigenschaften genommen werden. Besser ist das Schütteln mit Schwefelsäure (1 Th. H_2SO_4 + 1 Th. H_2O) oder mit Alkohol (Limpricht, organ. Chem.). Die Anwendung des Alkohols ist nicht sehr zu empfehlen, er führt stets eine große Menge gelösten Sauerstoffes mit sich, der eine stets neue Oxydation des Terpentinsöls hervorrufen könnte. Der Anwendung der Schwefelsäure zum Entharzen könnte man entgegenhalten, daß durch sie das Terpentinsöl in isomere Körper verwandelt werde. Um über die Brauchbarkeit dieser Agentien ins Klare zu kommen, wurde eine große Reihe von Vorversuchen gemacht.

In einem kugelförmigen Scheidetrichter wurde Terpentinsöl mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (Concentration s. oben) geschüttelt, und dies so oft wiederholt, als neu hinzugefügte Schwefelsäure noch braune Färbung annahm; bei dem vorliegenden Terpentinsöl blieb sie klar, nachdem dessen fünf bis sechsfaches Volumen angewendet worden war. Hiernach zeigte das Terpentinsöl keine saure Reaction, Schwefelsäure war also nicht suspendirt geblieben; ferner hatte es sein Volumen nicht verändert, eine Bildung von Terebin und Colophen etc. hat also nicht stattgefunden. Demnach läßt sich gegen die Anwendung der Schwefelsäure

kaum
ist, d
fern
braun
seyn
penti
nen

A
Schw
stoff

in d

Pyro

schen

der I

vorlie

verst

zur

daß

Berti

wie

(A =

Hahn

durch

mit

dem

net;

ten

Anw

capit

A f

bene

zu

1)

se

st

w

o

kaum etwas einwenden; denn wenn auch nicht bewiesen ist, daß alle Oxydationsproducte aus dem Terpentinöl entfernt sind, so doch wenigstens die, welche die Schwefelsäure braun färben. Uebrigens kann der Rest kaum erheblich seyn, denn Alkohol, der mit solchem vorbehandeltem Terpentinöl geschüttelt worden, zeigte bei dem Verdunsten keinen Rückstand¹⁾.

Auf Grund dieser Vorversuche wurde zum Entharzen Schwefelsäure genommen. — Den einfach gelösten Sauerstoff entfernte Berthelot durch Schütteln mit Kohlensäure, in der er dann den Sauerstoff durch Absorption mittelst Pyrogallussäure bestimmte. Da man sich aber einer alkalischen Lösung dieser Säuren bedient, so ist die Anwendung der Kohlensäure nicht zuverlässig; es wurde deshalb für die vorliegenden Versuche Wasserstoff gewählt. — Eine selbstverständliche Vorbedingung für alle spätern Versuche, die zur Entscheidung der vorgelegten Fragen dienen sollen, ist, daß das Terpentinöl nie mit der atmosphärischen Luft in Berührung komme. Es wurde deshalb ein Apparat benutzt wie ihn Fig. 7 Taf. II zeigt: *A* und *B* sind zwei Glasgefäße ($A = 265,5$ CC., $B = 17,5$ CC.) die unter sich durch einen Hahn *b* mit 0,5 Cm. Durchbohrung verbunden, nach außen durch Hähne *a* und *c* abgeschlossen sind. Es wird das Gefäß *A* mit Terpentinöl gefüllt, *a* und *b* geschlossen, dann *B* mit dem Reagens (Flüssigkeit oder Gas), *c* geschlossen, *b* geöffnet; hierauf geschüttelt, dann, nachdem sich die Flüssigkeiten wieder geschieden, *b* geschlossen, *B* geleert und vor Anwendung eines anderen Reagens gut gereinigt. Kurz recapitulirt, wurden also die Versuche zur Lösung der Frage *A* folgendermaßen ausgeführt: Mittelst des eben beschriebenen Apparats wurde das in *A* befindliche Terpentinöl zuerst mit Schwefelsäure behandelt, d. h. so lange mit stets

- 1) Sicherer als das Verdunsten des Alkohols ist zur Erkennung, ob derselbe Harze gelöst enthalte, der Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure; es entsteht zunächst eine Trübung, die Harze werden dann entweder auf der Oberfläche abgeschieden (kolophoniumartige Verbindung) oder der Bodensatz wird schön rosenroth (kampherartige Verbindungen).

frischer geschüttelt, bis neu hinzugebrachte ihre ursprüngliche Farbe nicht mehr veränderte. Das so harzfrei gemachte Terpentinöl ward von dem aufgelösten Sauerstoff befreit durch Schütteln mit Wasserstoff, bis derselbe durch Pyrogallussäure keine Volumveränderung mehr erlitt ¹⁾).

Jetzt wird Jodkaliumlösung eingebracht. Steigen während dieser Behandlung keine Gasblasen auf, oder zeigt sich nach derselben kein durch Wasserstoff nachweisbarer gelöster Sauerstoff, oder färbt sich die nach dieser Operation zugesetzte Schwefelsäure nicht braun, so ist der im Terpentinöl befindliche Sauerstoff *kein Ozon*. Dagegen ist es noch nicht sicher, daß es Ozon ist, wenn eine Färbung der Schwefelsäure eintritt; es ist dann noch die Möglichkeit vorhanden, daß in dem Zeitraum, der zwischen der ersten Behandlung mit Schwefelsäure und der mit Wasserstoff liegt, eine Neubildung von Harzen durch den gelösten Sauerstoff stattgefunden habe. Diese Frage entscheidet ein einfacher Gegenversuch: Man läßt Terpentinöl, nachdem es mit Schwefelsäure geschüttelt ist, einen dem obigen gleichen Zeitraum stehen, schüttelt dann wieder mit Schwefelsäure; die etwa erhaltene Färbung ist mit der des Hauptversuchs zu vergleichen.

Auf die eben beschriebene Weise wurden Versuche ausgeführt; sie scheinen zu ergeben, daß der im Terpentinöl enthaltene Sauerstoff *kein Ozon* ist; leider wurden sie nicht zu Ende geführt, weil der Bruch des Apparats daran hinderte, statt des Hahns *c* in der dem Verfasser zur Verfügung gestellten Zeit einen neuen zu beschaffen.

B. Zur Entscheidung der Frage, ob das Terpentinöl gewöhnlichen Sauerstoff absorbire, ist es nur nothwendig, beide Stoffe ohne Gegenwart eines andern Körpers, der etwa von Einfluß auf Ozonbildung seyn könnte, zusammenzubringen.

Der Apparat (s. Fig. 8 Taf. II), den ich deshalb benutzte, bestand aus einem größeren Gefäß *A* (Inhalt 206,5 CC.) das durch einen Hahn mit einem kleineren *B* (Inhalt 6,5 CC.)

1) Nachdem man den Wasserstoff wieder in *B* eingeschlossen, öffnet man *c* unter Pyrogallussäure,

verbunden war, letzteres ist nach aufsen durch einen Hahn *a* verschliefsbar.

Der Sauerstoff, aus übermangansaurem Kali dargestellt, passirte der Reihe nach Waschflaschen gefüllt mit Schwefelsäure, Jodkalium, Chlorcalcium, und wurde über Quecksilber, um ein Benetzen der Wände zu vermeiden, im Apparat aufgefangen. Nach halbstündigem Warten, damit der Sauerstoff die Temperatur der Umgebung annehme, wurde der Druck regulirt, die Temperatur und Zeit abgelesen, *b* geschlossen. Nun wurde *B* mit bis zur Siedhitze erwärmten, unter Luftabschluß abgekühltem Terpentinöl gefüllt, *a* geschlossen, der Apparat umgedreht, *b* geöffnet; dieselbe Operation noch einmal wiederholt, so dafs 200 CC. Gas mit 13 CC. Terpentinöl in Berührung waren. — Der Apparat wurde nun dem Licht ausgesetzt, einige Zeit liegen gelassen, mit der Oeffnung in Quecksilber getaucht, *a* geöffnet, der Druck regulirt, *a* geschlossen; der ganze Apparat wurde dann aus dem Quecksilberbad gehoben und das Terpentinöl mit dem eingetretenen Quecksilber in einer graduirten Röhre gemessen und so die Gröfse der Absorption gefunden.

In Summa wurden vier Versuche gemacht:

I.	Zeit der Füllung:	6 Uhr Abends
	bei Temperatur:	23,7° C.
	Unter Quecksilber geöffnet:	9 $\frac{1}{4}$ Uhr Morgens d. n. T.
	bei Temperatur:	21,2° C.
	Absorbirt waren:	9,8 CC.
	Correction für die	
	Temperaturerniedrigung:	1,46 CC.
	Also wirklich absorbirt:	8,34 CC.
II.	Zeit der Füllung:	12 $\frac{1}{4}$ Uhr Mittags
	bei Temperatur:	23,6° C.
	Unter Quecksilber geöffnet:	2 $\frac{1}{4}$ Uhr Mittags d. T.
	bei Temperatur:	23,4° C.
	Absorbirt:	0,8 CC.
	Correction für Temperatur:	—0,15
	Also wirklich absorbirt:	0,65 CC.

III. Zeit der Füllung:	4 Uhr Nachmittags
bei Temperatur:	22,4° C.
Unter Quecksilber geöffnet:	10 Uhr Morgens d. n. T.
bei Temperatur:	21,7° C.
Absorbirt:	6,2 CC.
Correction für Temperatur:	— 0,5
Also wirklich absorbirt:	5,7 CC.

IV. Zeit der Füllung:	11½ Uhr Vormittags
bei Temperatur:	21,7 C.
Unter Quecksilber geöffnet:	1½ Uhr Mittags
bei Temperatur:	21,8° C.
Absorbirt:	5,6 CC.
Correction für Temperatur:	+0,07
Also wirklich absorbirt:	5,67 CC.

Bei I und III ist der Barometerstand nicht notirt, bei II blieb er während des Versuchs ungeändert, bei IV war er

zu Beginn des Versuchs:	767 ^{mm} ,2
zu Ende " "	766 ^{mm} ,7.

Es sind daher zu den 5,67 CC. noch 0,13 CC. hinzuzugaddiren, um die wahre Absorption zu finden = 5,8 CC.

Auffallend ist die große Absorption bei I, die kleine bei II. — Bei II wurde 4 Stunden lang der stärksten Belichtung mit Aether gekühlt, was vielleicht die Ursache für die Größe der Absorption ist.

Ich hatte nämlich ursprünglich die Absicht, bei allen Versuchen den Apparat durch Aufgießen von Aether zu kühlen; es unterblieb, weil es mir nicht gelang, das Maass der Abkühlung festzustellen. — Für die geringe Absorption bei II fehlt mir die Erklärung, doch muß bedacht werden, daß die Größe der Absorption von Temperatur, Beleuchtung, Dauer der Einwirkung, häufigem Schütteln abhängt.

Jedenfalls ist wohl aber erwiesen, daß das Terpentinöl gewöhnlichen Sauerstoff absorbirt; denn wenn selbst die absolute Reinheit des angewandten Sauerstoffs zweifelhaft ist, kann doch ein Gehalt von 5,6 CC. Ozon in 200 CC.

Gas = 2,8 Proc. nicht angenommen werden, zumal da durch die Jodkaliumflaschen das meiste absorbirt seyn mußte.

Wenn man statt des ausgekochten Terpentinsöls ein Terpentinöl nimmt, das in dem zur Lösung der Frage A benutzten Apparat durch Schütteln mit Schwefelsäure, Wasserstoff und Pyrogallussäure des Sauerstoffs und der Oxydationsproducte beraubt ist ¹⁾, so läßt sich mit dem einfachen Absorptionsversuch eine Controle der unter A erhaltenen Resultate verbinden:

Man öffnet nach der Absorption anstatt in Quecksilber in Jodkaliumlösung; schüttelt die eingetretene mit dem Terpentinöl, läßt dann die Lösung wieder heraus, und titirt die Menge des ausgeschiedenen Jod. Das Verhältniß der Volumverminderung des Sauerstoffs zu dem oxydirten Jodkalium muß einen Schluss auf die Beschaffenheit des im Terpentinöl befindlichen Sauerstoffs erlauben.

Die Lösungen dieser Fragen muß späteren Arbeiten überlassen bleiben; wegen Mangel an Zeit konnten sie jetzt nicht zu Ende geführt werden.

XII. *Untersuchungen über die Verbindungen des Selens mit dem Schwefel;* *von A. Bettendorff und G. vom Rath.*

In den Annalen d. Chemie und Pharmacie Bd. CLII, S. 188 hat Hr. Rathke Mittheilungen über obigen Gegenstand, welcher längere Zeit auch unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen hat, veröffentlicht. Es sollen daher die folgenden Beobachtungen nur dazu dienen, die von Hrn. Rathke gefundenen Thatsachen theils zu bestätigen, theils zu ergänzen.

1) Zum Ueberfüllen aus einem Apparat in den andern hatte ich mir Rohrstückchen (s. Fig. 9 Taf. II) machen lassen. Die Verbindung wurde durch Guttapercha, der Verschluss durch Quecksilber hergestellt.

Durch Berzelius wissen wir, daß Schwefel und Selen sich in allen Verhältnissen mit einander schmelzen lassen. Als wirkliche Verbindungen betrachtete er indessen nur das selenige Sulfid SeS_2 und das Selensulfid SeS_3 , weil die Analogie mit den Sauerstoffverbindungen des Selens dafür spricht. SeS_2 stellte Berzelius durch Zersetzung von SeO_2 und $2\text{H}_2\text{S}$ als citronengelbes amorphes Pulver dar, SeS_3 wurde durch Zusammenschmelzen der Elemente ebenfalls als amorphe Masse erhalten. Es schien uns von Interesse Versuche zur Darstellung von krystallisirten Schwefelselenen anzustellen, einmal um den Einfluß des Selens auf die Krystallform der Verbindung zu studiren, andererseits erwarteten wir eine ganze Reihe neuer Schwefelselenen zu erhalten analog den Sauerstoffverbindungen des Schwefels zusammengesetzt.

Durch Schmelzen von Schwefel und Selen in den verschiedensten Verhältnissen partiellem Erstarren und Ausgießen der noch flüssigen Masse, also der Weg zur Darstellung des monoklinen Schwefels, konnte nichts Krystallisirtes erhalten werden. Die geschmolzenen Massen bleiben teigig und völlig ohne krystallinische Structur. Werden sie mit Kohlensulfid behandelt, so erfolgt eine Umwandlung. An der Oberfläche bildet sich ein krystallinisches gelbes bis dunkelbraunes Pulver, die Veränderung dringt langsam tiefer und es erfolgt allmälige Lösung. Diese Umwandlung läßt sich sehr rasch und vollständig bewerkstelligen, wenn die amorphen Schwefelselenen einige Zeit bei 100°C. erhitzt werden, sie erfolgt um so rascher, je mehr Schwefel in der Verbindung ist. Der Uebergang aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß das Selen und der Schwefel für sich dieselbe Eigenschaft haben. Wie bei den Elementen erfolgt der Uebergang der Verbindung in die krystallinische Form unter Raumverminderung, da die an den Wandungen des Schmelzgefäßes fest anhängenden amorphen Massen nach dem Erhitzen auf 100° sich leicht ablösen. Die krystallinischen Schwefelselenen lassen sich leicht zerreiben, wobei das

Pulver stark elektrisch wird, zum Theil verstaubt, und mit Leichtigkeit von Kohlensulfid gelöst wird. Die Löslichkeit nimmt mit wachsendem Schwefelgehalte zu. Aus den Lösungen wurden durch langsames Verdunsten sehr schöne 2 bis 4 Millimeter lange rubin- bis hellorangefarbige Krystalle gewonnen. Ihre Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Schwefelgehaltes ermittelt. Uebergießt man dieselben gröblich zerkleinert mit 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 1 bis 1,5 Vol. rauchender Salzsäure, läßt sie 12 bis 15 Stunden stehen, so wird das Schwefelselen dick flüssig und es scheiden sich kleine Tröpfchen von Chlorselen und Chlorschwefel ab, welche durch vorsichtiges Bewegen der Flüssigkeit allmählig verschwinden. Durch unvorsichtiges Schütteln kann es vorkommen, daß durch die heftige Reaction der Chlorverbindungen auf das vorhandene Wasser ein Theil der Flüssigkeit verspritzt. Es gelingt so selbst bei den schwefelreicheren Schwefelselenen die ganze Menge des Schwefels zu oxydiren, was nicht der Fall ist, wenn man gleichzeitig erwärmt. Die Lösungen werden im Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, etwas Salzsäure zugefügt und abermals eingedampft, wodurch alle Salpetersäure zerlegt und die kleine vorhandene Menge Selenensäure zu seleniger Säure reducirt wird. Nach der Fällung mit Chlorbaryum wird mit heißem, etwas salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, um die letzten Reste von selensaurem Baryt zu entfernen. Es wurden im Ganzen die Producte aus drei verschiedenen Mischungen von Schwefel und Selen genauer untersucht.

I. 2 Aeq. gepulverter reiner Schwefel und 1 Aeq. fein gepulvertes Selen wurden innigst gemengt, geschmolzen und im Trockenapparate auf 100° erhitzt. Nach Verlauf von 5 Stunden war die Masse ganz krystallinisch. Gepulvert löste sie sich mit gelber Farbe in Kohlensulfid mit Hinterlassung einer kleinen Menge weichen orangerother Schwefelselens. Die abgossene klare Lösung setzte nach kurzer Zeit im verschlossenen Gefäße tiefrothe kleine Kryställchen ab, welche an den Wandungen des Glases hafteten, durch

starkes Rütteln abgelöst, durch Filtration getrennt und mit wenig $C S_2$ gewaschen wurden.

0,3666 Grm. gaben 0,4901 $Ba S O_4$ entsprechend

Schwefel 18,36

Selen 81,64.

Diese Zusammensetzung entspricht ziemlich nahe der Formel $Se_9 S_5$. Als das Filtrat der langsamen Verdunstung überlassen wurde, bildeten sich am Boden des Gefäßes schöne rubinrothe Krystalle, welche entfernt und mit $C S_2$ gewaschen wurden.

0,4236 Grm. lieferten 1,1235 $Ba S O_4$ entsprechend

Schwefel 36,42

Selen 63,58.

Annähernde Formel $Se_7 S_{10}$. Am Rande des Krystallisationsglases hatte sich eine harte Kruste abgelagert, welche gepulvert abermals in $C S_2$ gelöst wurde, wobei wiederum ein kleiner Rückstand von weichem Schwefelselen hinterblieb. Die Lösung lieferte eine hellere Krystallisation als die vorhergehende.

0,4258 Grm. gaben 1,4202 $Ba S O_4$ entsprechend

Schwefel 45,79

Selen 54,21.

Annähernde Formel $Se S_4$. Aus dem Rückstande wurden noch zwei hellere schön krystallisirte Producte erhalten, es schien indessen zwecklos dieselben zu analysiren.

II. Mischung von 1 Aeq. Selen und 3 Aeq. Schwefel. Dieselbe, wie vorhin dargestellt, wird schon nach 2stündigem Erhitzen auf 100° krystallinisch. Gepulvert leicht löslich in $C S_2$ bis auf einen ganz geringen Rückstand von weichem Schwefelselen. Von diesem getrennt scheidet die klare Lösung wie bei I kleine tiefrothe Krystalle ab, deren Menge zur Analyse zu gering war, die aber der Farbe nach zu urtheilen, dieselbe Zusammensetzung wie bei I haben müssen. Nach demselben Verfahren wie oben wurden drei Krystallisationen von verschiedener Farbe erhalten.

a) Schöne stark glänzende Prismen von der Farbe der Chromsäure.

0,2385 Grm. gaben 0,7445 BaSO_4 entsprechend

Schwefel 42,85

Selen 57,15.

Annähernde Formel Se_3S_{15} .

b) Große Prismen von hellerer Farbe.

0,3204 Grm. gaben 0,0635 Schwefel und 0,6740 BaSO_4

entsprechend Schwefel 48,68

Selen 51,32.

Annähernde Formel Se_3S_{12} .

c) Krystalle von der Farbe des sauren chromsauren Kalium.

0,4172 Grm. gaben 1,6768 BaSO_4 entsprechend

Schwefel 55,17

Selen 44,83.

Annähernde Formel SeS_3 .

Die Reste der letzten Krystallisation lieferten beim Wiederauflösen abermals Schwefelselene von hellerer Farbe, darunter rhombische Oktaëder von orangerother Farbe.

III. Mischung aus 1 Aeq. Selen und 4 Aeq. Schwefel, wird nach kaum 1 stündigem Erhitzen krystallinisch, hinterläßt beim Lösen weiches Schwefelselen, scheidet aber keine Krystalle in der verschlossenen Flasche ab. Es wurden drei krystallisirte Producte erhalten.

d) Krystalle von der Farbe der Chromsäure.

0,3315 Grm. gaben 1,0662 BaSO_4 entsprechend

Schwefel 44,16

Selen 55,84.

Formel SeS_2 .

e) Schöne Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kalium.

0,3512 Grm. gaben 0,0516 Schwefel und 0,9891 BaSO_4

entsprechend Schwefel 53,35

Selen 46,65.

Annähernde Formel SeS_3 .

f) Krystalle von hellerer Farbe als die vorigen. Dieselben wurden wegen zu geringer Menge nicht analysirt. Es fanden sich bei dieser Krystallisation unter den wenigen

prismatischen Krystallen viele orangerothe grofse rhombische Oktaëder, welche analysirt wurden.

0,1356 Grm. gaben 0,6658 Ba S O₄ entsprechend

Schwefel 67,43

Selen 32,57.

Annähernde Formel Se S₂.

Es wurde versucht durch Auflösen und abermaliges Krystallisiren der annähernd nach der Formel Se S₂ und Se S₃ erhaltenen Schwefelselene Producte von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Beim Auflösen bleibt auch hier ein geringer Rest von weichem Schwefelselen, welcher nach kurzer Zeit eine schwärzliche Färbung zeigt. Man beobachtet diese mitunter auch bei den heller gefärbten prismatischen Schwefelselenen, sie fängt an den Spitzen an, verbreitet sich langsam, wobei Form und Glanz unverändert bleiben. Aus der Lösung von Se S₂ erhält man nun wieder eine ganze Reihe verschieden gefärbter Producte. Zunächst selenreichere als Se S₂, nachher schwefelreichere, wie man aus der Farbe erkennen kann. Ebenso verhält sich Se S₃ beim Umkrystallisiren. Bei dem Auflösen der rhombischen Krystalle in C S₂ werden diese undurchsichtig, was darauf hindeutet, dafs sie mit anderer Modification in Lösung gehen. Es krystallisiren aus derselben zuerst selenreichere prismatische Krystalle, dann folgen die orangerothern rhombischen Formen in verschiedener Färbung, schliesslich reiner Schwefel.

Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich, dafs die von Berzelius angenommenen Verbindungen in Kohlen-sulfid gelöst eine äufserst geringe Beständigkeit zeigen. Sie zersetzen sich, und es scheiden sich je nach der Löslichkeit die verschiedensten Producte ab. Es erscheint dem zufolge nicht statthaft, wenn Hr. Rathke das durch Zersetzung von Se O₂ mit 2H₂S erhaltene Se S₂ (Seite 190 und 197 der citirten Abhandlung) als ein Gemenge von diesem mit einem selenreicheren betrachtet, weil er dieselben durch Krystallisation daraus erhalten hat. Dasselbe wird auch für das aus S O₂ und 2H₂Se erhaltene Se₂S gelten.

Die Krystalle der Schwefelselen-Verbindungen gehören dem monoklinen Systeme an, und bilden (wie die Figg. 3 bis 5 Taf. II zeigen) Combinationen eines vertikalen Prisma's nebst der Längsfläche, einer vorderen und einer hinteren Hemipyramide, sowie eines klinodiagonalen Prisma's. Das allgemeine Ansehen der Krystalle erinnert, wenn beide Hemipyramiden im Gleichgewichte stehen, an das rhombische System.

Die Axenverhältnisse sind:

a (Klinodiagonale): b (Orthodiag.): $c = 1,0546 : 1 : 0,7146$.

Die Axen a und c schliessen vorne oben den Winkel $91^\circ 43' 35''$

ein. Zur Berechnung der angegebenen Axenelemente dienten folgende Fundamentalmessungen:

$m : m' = 124^\circ 22'$; $o : o' = 119^\circ 30'$; $o : m = 132^\circ 35'$.

Die oben erwähnten Formen erhalten, auf die Axen bezogen, folgende krystallographische Zeichen:

$m = (a : 2b : \infty c)$; $\infty P2$

$b = (b : \infty a : \infty c)$; $(\infty P \infty)$

$o = (a : b : c)$; $-P$

$e = (a' : b : c)$; P

$i = (2b : c : \infty a)$; $(\frac{1}{2} P \infty)$.

Am monoklinen Oktaëder ($oo'e'e'$) neigt sich die Kante

$o : o'$ zur Vertikalen $= 54^\circ 42'$

$e : e'$ „ „ $= 57^\circ 4'$

$o : e$ „ „ $= 54^\circ 27'$.

Neben die aus den Axenelementen berechneten stellen wir die gemessenen Winkelwerthe:

	ber.	gem.
$b : m = 117^\circ 49'$		$117^\circ 45'$
$b : o = 120^\circ 15'$		$120^\circ 18'$
$b : e = 120^\circ 57\frac{1}{4}'$		
$b : i = 109^\circ 38\frac{1}{2}'$		$109^\circ 34'$
$i : i' = 140^\circ 43'$		$140^\circ 58'$
$i : o = 147^\circ 54\frac{1}{2}'$		$147^\circ 48'$
$e : e' = 118^\circ 5\frac{1}{2}'$		$118^\circ 36'$
$e : o = 122^\circ 16'$		
$e : i = 146^\circ 51'$		$147^\circ 25'$
$e : m = 130^\circ 43\frac{1}{2}'$		$130^\circ 40'$

Die Krystalle sind, wenn einfach, meist zu Prismen resp. Nadeln ausgedehnt. Die Längsfläche b bildet bald nur eine schmale Abstumpfung der scharfen Kante $m : m'$ (Fig. 3 Taf. II), bald steht sie mit den Flächen mm' ungefähr im Gleichgewicht (Figg. 4 und 5), selten herrscht sie vor. In der Endigung dominirt meist die vordere Hemipyramide oo' , zuweilen ohne andere Flächen. Weniger ausgedehnt tritt meist das klinodiagonale Prisma ii' hinzu, seltener die hintere Hemipyramide ee' . Nur sehr selten trafen wir oo' und ee' annähernd im Gleichgewichte ausgebildet.

Mit diesen prismatischen Krystallen, in denselben Krystallisationsgefäßen erzeugt, finden sich auch einzelne tafelförmige Krystalle, deren abweichende Ausbildung durch die Zwillingsbildung bedingt wird. Zwillingssebene ist die Ebene ($a : c : \alpha b$); — $P\alpha$, welche die Kante $o : o'$ abstumpfen würde, indess als Krystallfläche nicht vorkommt. Die Zwillinge der Schwefelselen-Krystalle (Fig. 6 Taf. II) sind demnach gewissen Verwachsungen des Gypses vergleichbar. Die Krystalle dieses letzteren Minerals bilden bekanntlich Zwillinge nach zwei Gesetzen: bei dem einen ist Zwillingssebene die Querfläche, bei dem anderen ist es die Abstumpfungsfläche eines Hemioctaëders, ein Hemidoma. Diesen letzteren sind demnach die Verwachsungen der Schwefelselenkrystalle analog. Wollte man die beschriebenen Zwillinge als Verwachsungen nach dem im monoklinen Systeme gewöhnlichsten Gesetze: »Zwillingssebene die Querfläche« auffassen, so müßte man die einfachen Krystalle in der Weise stellen, daß oo' zum vertikalen Prisma, mm' zu einer Hemipyramide würde, was mit Rücksicht auf die prismatische Ausbildung der einfachen Krystalle in der Richtung der Kante $m : m'$ nicht naturgemäße erscheint.

Die Zuspitzungsflächen der Krystalle des Schwefelselens sind nur sehr klein, da der Querdurchmesser der nadelförmigen Prismen weniger als 1^{mm} beträgt. Dennoch waren dieselben glänzend genug, um am Fernrohrgoniometer gemessen werden zu können. Einer genaueren Bestimmung der Axenelemente stellten sich nichtsdestoweniger große

Schw
dun
Nich
Bei
Fläc
der
kel
hebl
fend
wure

(m,
aus
Seite
Kry
gleich
Kry
so g
erw
halb
beid
taed
stem
Kan
nati
and
sich
Syst
Z
fast
tere
geri
sich
We
stall
Po

Schwierigkeiten entgegen in Folge unregelmäßiger Ausbildung der Flächen. Dieselbe zeigt sich namentlich in der Nichtparallelität der Flächen des vertikalen Prisma's mm' . Bei scheinbar wohlgebildeten Krystallen convergiren diese Flächen, welche doch parallel seyn sollten, in der Richtung der Endigungsflächen um 1° bis 2° . Der constanteste Winkel der Krystalle ist $o : o'$, während die übrigen Kanten erheblichen Schwankungen unterliegen, auch wenn die betreffenden Flächen gute und einfache Reflexbilder geben. Es wurde z. B. an einem der besten Krystalle gemessen:

$$o : m = 132^\circ 35' \quad o' : m' = 133^\circ 3'$$

$$o : m_1 = 48 50 \quad o' : m'_1 = 48 48$$

(m_1 ist die zu m parallele Fläche). Es erhellt demnach hieraus eine Convergenz der Flächen der vordern und hintern Seite von $1\frac{1}{2}$ bis 2° . Bei einem andern Krystalle derselben Krystallisation betrug die Kante $o : m$ nur $131^\circ 52'$. Obgleich wir die Messungen sehr vervielfältigten und auf die Krystalle von neun verschiedenen Operationen ausdehnten, so gelang es doch nicht, solche zu finden, welche von den erwähnten Unregelmäßigkeiten frei gewesen wären. Deshalb waren wir auch Anfangs geneigt, die Combination der beiden Hemipyramiden o und e für ein rhombisches Oktaëder zu halten, und die Krystalle dem rhombischen Systeme zuzurechnen; da in der That die Schwankungen der Kantenwerthe beinahe die Differenzen der beiderlei Combinationen erreichen, welche einerseits die Flächen oo' , andererseits ee' mit mm' oder mit ii' bilden. — Indefs ergab sich aus folgenden Thatsachen die Entscheidung, das System monoklin und nicht rhombisch sey.

Zunächst herrschen in der Endigung die Flächen oo' fast immer bis zur Verdrängung von ee' vor; sind die letzteren vorhanden, so erreichen sie meist doch nur eine weit geringere Ausdehnung. Ist das untere Ende der Krystalle sichtbar, so herrschen auch dort die Flächen oo' in gleicher Weise wie oben.

Ferner haben wir an mehreren der bestgebildeten Krystalle die Kanten $o : o'$, $m : m'$, $o : m$ gemessen, welche selbst-

verständlich, auch ohne Rücksichtnahme auf die Flächen ii' und ee' , zu entscheiden gestatten, ob die Krystalle auf rechtwinklige Axen zurückzuführen sind, oder nicht; in welchem letzterem Falle sie dem rhombischen Systeme nicht angehören können. Trotz des Schwankens in den Werthen der genannten drei Kanten fanden wir für alle in dieser Weise untersuchte Krystalle eine Abweichung der Axe vom rechten Winkel, und zwar in derselben Richtung, nach vorne sich senkend.

Endlich sprechen auch die Zwillinge durchaus für das monokline System und gegen das rhombische. Denn wollte man die Krystalle als rhombische betrachten, so müßte man die Zwillingsebene (d. h. die Abstumpfungsfäche der Kante $o:o'$) als die Fläche eines rhombischen Prisma's ansehen, in welchem Falle es indeß ganz unerhört wäre, daß die durch Vorherrschen von b gebildete Tafel durch oo' und mm rhomboëdisch begränzt erscheint, und nicht vielmehr eine rhombische Umgränzung durch oo' und ee' darböte.

Wenn wir in Vorstehendem die Gründe darlegten, welche uns zu der Ueberzeugung führten, daß die Krystalle der Schwefelselen-Verbindungen monoklin sind, so geschah es, weil dieselben von Hrn. Dr. Rathke (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. CLII, S. 197) als rhombisch bestimmt worden sind. An den »sehr kleinen Krystallen, deren Flächen wenig glänzend und etwas gekrümmt waren«, beobachtete Rathke dieselben Formen, welche auch oben angegeben wurden. In seiner Darstellung wird b zur Querfläche, da das Oktaëder $oo'ee'$ nach dem für rhombische Formen geltenden Grundsatz seine stumpfere Kante $o:e$ in die brachydiagonale Ebene stellt. Den von uns ihm brieflich mitgetheilten Gründen für die monokline Natur der Krystalle stimmte nun auch Rathke bei, indem er die Güte hatte, die von ihm dargestellten Krystalle zur wiederholten Prüfung zu übersenden. Dieselben trugen theils einen monoklinen Habitus (wie Fig. 1 Taf. II), theils hatten sie ein mehr rhombisches Ansehen (wie Fig. 3) durch gleichmäßige Ausbildung von o und e . An einem der Krystalle der letz-

tern
 $b:o$
 $= 14$
 $o:m$
 L
 Verg
 bewe
 den
 nokli
 schie
 M
 Okta
 sucht
 Misc
 gleich
 Wim
 Krys
 I
 besch
 Eleme
 Men
 Que
 Wä
 in d
 gleich
 und
 ober
 gen
 ken
 nich
 beli
 iden
 Sch
 ihre
 Salz
 Sels
 Ch

tern Art wurden von uns folgende Winkel gemessen:
 $b:o = 120^{\circ} 25'$; $b:i = 109^{\circ} 30'$; $b:i' = 109^{\circ} 34'$; $i:i = 140^{\circ} 50'$; $i:o = 148^{\circ} 4'$; $e:i = 147^{\circ} 40'$; $e:m = 129^{\circ} 40'$;
 $o:m = 132^{\circ} 33'$.

Die Kante $m:m'$ bestimmte Rathke $= 124^{\circ} 8'$. Die Vergleichung dieser mit den oben angegebenen Winkeln beweist, daß die von Rathke dargestellten Krystalle mit den unsrigen identisch sind, und namentlich auch dem monoklinen Systeme angehören, wie besonders aus den verschiedenen Neigungen $e:m$ und $o:m$ erhellt.

Mit Ausnahme der sogleich zu erwähnenden rhombischen Oktaëder (s. oben *f*) besitzen sämtliche von uns untersuchte Krystalle, welche aus verschiedenen Schwefelselen-Mischungen (Se S_2 , Se S_3 , Se S_4) erhalten waren, die gleiche Form, indem etwaige Verschiedenheiten in ihren Winkeln geringer sind als die Differenzen der Winkel an Krystallen ein- und derselben Darstellung.

Es verhalten sich demnach Selen und Schwefel in den beschriebenen Krystallen vollkommen wie zwei isomorphe Elemente, indem sie ohne Formänderung in wechselnder Menge sich zu identischen Krystallen verbinden, etwa wie Quecksilber und Silber in den Krystallen des Amalgam's. Während aber Quecksilber und Silber auch unverbunden in denselben Krystallen des regulären Systems bekannt sind, gleich denjenigen des Amalgam's, sind die Formen des Selens und des Schwefels sowohl von einander, als auch von den oben beschriebenen monoklinen Krystallen ihrer Verbindungen verschieden. Es begegnet uns demnach hier die bemerkenswerthe Thatsache, daß zwei Elemente, welche für sich nicht in isomorpher Gestalt bekannt sind, Verbindungen in beliebig wechselnden Verhältnissen bilden, deren Formen identisch sind. Schon früher betrachtete man Selen und Schwefel als isomorphe Elemente (trotz der Verschiedenheit ihrer Formen), weil die schwefelsauren und selensauren Salze, ebenso Schwefelblei und Selenblei, Schwefelsilber und Selensilber gleiche Formen haben (vergl. Kopp, Theoret. Chemie, S. 141). Diese Annahme wird nun durch die ob-

gen Verbindungen bestätigt, indem dieselben zu dem Schlusse berechtigen, daß auch das reine Selen und der reine Schwefel, außer in den bereits an ihnen bekannten Formen, gleichfalls in den Krystallen der Schwefelselen-Verbindungen erscheinen können.

Daß aber das Selen unter gewissen Bedingungen auch in der einen Form des Schwefels krystallisiren könne, beweisen die oben erwähnten rhombischen Oktaëder (f), welche annähernd der Formel Se S_8 entsprechen. Dieselben besitzen die Form und die Winkel des rhombischen Schwefels. Wir beobachteten das Oktaëder $p = (a : b : c)$, P , dessen makrodiagonale Endkanten $= 84^\circ 58'$, dessen brachydiagonale Endkanten $= 106^\circ 38'$, ferner $s = (a : b : \frac{1}{3}c)$, $\frac{1}{3}P$ und $n = (b : c : \infty a)$, $\check{P} \infty$. Diese Krystalle erreichen eine Größe von 3 bis 4^{mm}. Je größer im Gemenge von Selen und Schwefel die Menge des letzteren ist, um so mehr nimmt die Neigung zu, oktaëdrische Formen zu bilden; und wenn die procentische Menge des Schwefels nahe $\frac{2}{3}$, die des Selen nahe $\frac{1}{3}$ beträgt, so bilden sich nur oktaëdrische Krystalle. Die Form des in geringerer Menge die Mischung constituirenden Selen wird demnach hier durch die überwiegende Menge des Schwefels bedingt. Es erinnert dies an ein ähnliches Verhalten von Kieselsäure und Mangansuperoxyd in den Krystallen des Braunit's. Wenngleich nämlich weder das Mangansuperoxyd in den Formen des Quarzes (oder des Tridymits), noch die Kieselsäure in denjenigen des Pyrolusit's (oder des Polianit's) bekannt ist, so tritt dennoch in gewissen Varietäten des Braunit's (und zwar in denjenigen von S. Marcel 1 Mol. Si O_2 neben 3 Mol. Mn O_2) eine kleinere Menge von Kieselsäure neben einer überwiegenden Menge von Mangansuperoxyd ohne Formänderung ein (s. G. Rose, d. Ann. Bd. CXXI, S. 318).

Noch bekannter sind ähnliche Thatsachen bei den schwefelsauren Salzen. Obgleich Eisenoxydul und Magnesia isomorphe Körper sind (z. B. als Carbonate), so krystallisirt ersteres als Eisenvitriol mit 7 Mol. Wasser im monoklinen

Systeme
7 Mol.
Salze
vorha
gerin
sich
Krys

Es
ode
lich
ums
dur
dur
hal
ner

Sp
der
ber
be
ein
ga
kl

mi
da
ei

System, die Magnesia hingegen als Bittersalz gleichfalls mit 7 Mol. Wasser im rhombischen. Krystallisiren aber beide Salze zusammen, so bestimmt das in überwiegender Menge vorhandene die Krystallform und nöthigt gleichsam das in geringerer Menge vorhandene Salz, in einer ihm an und für sich fremden Form zu krystallisiren (s. Rammelsberg, Krystallogr. Chemie, S. 96).

XIII. *Ueber elektrische Spitzenwirkung;* von J. C. Poggendorff.

(Aus d. Monatsbericht, d. Akad. Juli 1869.)

Es ist — so erscheint es — ein allgemein zugegebener, oder wenigstens nicht eigends widerlegter Satz, den namentlich Saxtorph in seiner *Elektricitätslehre*, Bd. 1, S. 308 umständlich behandelt hat, dafs eine geladene Flasche sich durch eine Spitze, nicht in Funken entladen lasse, sondern durch dieselbe nur eine stille Entladung in Büschelform erhalten werden könne. Dieser Satz bedarf aber, nach meiner Erfahrung, einer mehrfachen Einschränkung.

Zunächst finde ich, dafs er nur richtig ist, wenn die Spitze, welche durch einen Draht mit dem äufseren Beleg der Flasche verbunden worden, langsam dem Knopf derselben genähert wird. Geschieht es einigermaafsen rasch, so bekommt man einen compacten Entladungsfunken und zwar einen recht ansehnlichen, wenn der Knopf der Flasche negativ elektrisch war. Im umgekehrten Fall ist der Funke kleiner, kann auch wohl manchmal ganz ausbleiben.

Besser und mehrfach modificirt, läfst sich dieser Versuch mit Hülfe der Holtz'schen Maschine anstellen. Jedoch ist dabei nicht zu übersehen, dafs wenn man, wie gewöhnlich, eine oder zwei mit der Maschine verbundene Flaschen ab-

wechselnd ladet und entladet, der Proceß ein etwas verwickelter ist, indem nicht allein die *Entladung*, sondern auch die *Ladung* von der Gestalt und dem gegenseitigen Abstand der Elektroden abhängt.

Endigen beide Elektroden in Spitzen und stehen sie etwa 15 Mm. auseinander, so bekommt man keine Funken zwischen ihnen, nicht weil die mit ihnen verbundenen Flaschen sich unsichtbar *entluden*, sondern weil sie so gut wie gar *nicht geladen* werden, wovon man sich, wenn man sie einzeln durch einen Metallbogen schließt, leicht überzeugen kann. Die Electricität der Maschine geht also in diesem Fall direct zwischen den Elektroden über, ohne in die Flaschen einzutreten. Je *dünn*er die Glaswand der Flaschen ist, je *eher* werden sie geladen; aber immer giebt es einen Abstand zwischen den Elektroden, bei welchem sie *ungeladen* bleiben.

Ueberhaupt ist es wohl allgemeine Regel, daß die Stärke der Ladung, welche die mit den Elektroden der Maschine verbundenen Flaschen annehmen, abhängig ist von einem gewissen Widerstand, der sich dem Uebergange der Electricität zwischn den Elektroden entgegengestellt, und davon rührt es ohne Zweifel zum Theil her, daß, wenn diese in großen Kugeln endigen, die Entladungen kräftiger sind als bei kleinen Kugeln.

Bei Spitzen treten indeß noch eigenthümliche Erscheinungen auf.

Wenn dieselben einen gegenseitigen Abstand von etwa 15 Mm. haben, so erfolgt, wie eben gesagt, keine Funken-Entladung. Schiebt man sie nun näher zusammen, so sollte man meinen, man vermindere den Widerstand zwischen ihnen, befördere also den büschelförmigen Uebergang der Electricität; allein statt dessen bekommt man in schneller Folge hellleuchtende Fünkchen, die große Aehnlichkeit mit kleinen Inductionsfunken haben.

Andererseits wenn man die negative Spitze durch eine kleine Kugel, z. B. eine von 14 Mm. Durchmesser, ersetzt, sollte man meinen, man vergrößere den Widerstand zwischen

den Elektroden, verstärke also die Ladung der Flaschen und erhalte demgemäfs längere und kräftigere Entladungsfunken.

Allein gerade das Gegentheil ist der Fall. Die Funken haben kaum eine Länge von 4 bis 5 Mm. Die Kugel mag die positive oder negative Elektrode bilden.

Ueberhaupt habe ich auf diese Weise mittelst der Influenzmaschine keine längeren, oder kaum so lange und kräftige Funken aus einer Spitze erhalten, als eine einzeln geladene Flasche liefert, wenn man ihrem negativen Knopf rasch eine mit dem äufseren Beleg verbundene Spitze nähert.

Ganz anders aber gestaltet sich die Sache, wenn man in die Bahn des Stromes der Maschine noch eine *zweite Luftstrecke* einschaltet, die durch *Kugeln* begränzt ist.

Früher bediente ich mich dazu der in den Monatsberichten von 1867 (S. 809)¹⁾ beschriebenen Hülfskugel, welche mittelst eines Stiftes in dem Gestell der Maschine befestigt wurde.

Die neuere Maschine des Hrn. Hölitz, die ich seit einiger Zeit vorzugsweise zu meinen Untersuchungen gebrauche, erlaubt diese Befestigungsweise nicht, da sie bekanntlich nur eine einseitige Axe besitzt, welche vorn Alles frei läfst, bis auf die beiden Stützen, welche die Elektroden tragen.

Ich habe daher die erwähnte Hülfskugel ersetzt durch ein bewegliches Stativ, welches zwischen die Elektroden gestellt werden kann.

Dieses Stativ trägt auf einer isolirenden Säule, die sich verlängern und verkürzen läfst, eine horizontal durchbohrte Kugel und in dieser Durchbohrung einen kurzen Stift, auf welchen, je nach Erfordernifs, spitze Hohlkegel oder Kugeln aufgesteckt werden können. Mittelst dieser kleinen Vorrichtung lassen sich Einschaltungen aller Art mit grofser Leichtigkeit bewerkstelligen.

Zu vorerwähntem Zweck stecke ich nun auf das eine Ende des horizontalen Stiftes einen spitzen Hohlkegel und auf das andere eine Kugel von 24 Mm. Durchmesser und

1) Annal. Bd. 134, S. 9.

gebe dem Stativ eine solche Stellung, daß der Kegel der ebenfalls in einem Kegel endigenden positiven Elektrode, und die Kugel der mit einer gleichen Kugel versehenen negativen Elektrode gegenübersteht, folglich in der ersten Luftstrecke Kegel oder Spitzen, und in der zweiten, Kugeln einander zugewandt sind.

Bringt man nun zuvörderst die Kugeln mit einander in Berührung und giebt den Spitzen einen gegenseitigen Abstand von 12 bis 14 Mm., so erhält man zwischen ihnen, sobald man die Maschine in Thätigkeit setzt, die kleinen Funken, von denen vorhin die Rede war.

Zieht man hierauf die Kugeln langsam auseinander, so sieht man, daß diese Funken bedeutend an Helligkeit zunehmen und darin fortfahren, bis die Kugeln, zwischen denen natürlich auch Funken überspringen, einen gegenseitigen Abstand von etwa einen Zoll erreicht haben. Bei fernerer Vergrößerung dieses Abstandes sieht man die Funken zwischen den Spitzen an Helligkeit abnehmen, sogar schwächer werden als sie anfänglich waren, und zugleich hört man an dem zischenden Geräusch, daß in beiden Luftstrecken die Funken untermischt sind mit Büscheln.

Bei noch weiterer Vergrößerung des Abstandes zwischen den Kugeln wechseln in beiden Luftstrecken Funken und Büschel mit einander ab; und endlich kommt ein Punkt, von dem ab alle Funken verschwinden und nur noch Büschel und Glimmlicht in beiden Luftstrecken auftreten.

Größere Kugeln, z. B. von 39 Mm. Durchmesser, muß man etwas weiter auseinander ziehen, um die Funken verschwindend zu machen; sonst sind die Erscheinungen denen bei kleineren Kugeln ähnlich.

Immer sind dabei die *Entladungsweisen* in beiden Luftstrecken einander gleich, man mag Funken erhalten oder nicht, rein oder untermischt. Niemals habe ich den Fall beobachten können, daß in der einen Luftstrecke Funken, und in der anderen Büschel erschienen wären.

In dem eben beschriebenen Versuch wurde der Abstand zwischen den Spitzen constant gehalten.

Man kann ihn aber auch vergrößern, sobald man dem Abstand zwischen den Kugeln eine entsprechende Gröfse giebt, und dabei zeigt sich dann, dafs die Funken eine ganz überraschende Länge erlangen können.

Ich habe nicht allein aus den erwähnten Hohlkegeln, sondern aus den feinsten Nadelspitzen Funken von drei Zoll Länge hervorschiefsen gesehen, wenn zugleich die Kugeln einen Abstand von einem Zoll besaßen. Sie waren heller als die Funken zwischen letztere, aber ihr eigenthümlich knarrend zischendes Geräusch zeigte, dafs sie mit Büscheln untermischt waren.

Die zweite, von Kugeln begränzte Luftstrecke hat bei diesen Erscheinungen zunächst die Wirkung, dafs sie eine stärkere Ladung der Flaschen gestattet als zwischen blofsen Spitzen möglich ist; und es ist wohl klar, dafs, wenn in dieser Luftstrecke eine Funken-Entladung stattfindet, eine solche auch nothwendig in der anderen Strecke, in der zwischen den Spitzen, eintreten mufs, weil diese dadurch urplötzlich mit einer so grofsen Elektrizitätsmenge versehen werden, dafs sie gewaltsam ausbrechen mufs.

Allein die Funkenbildung zwischen den Kugeln ist wiederum abhängig von der Gröfse der Luftstrecke zwischen den Spitzen, und diese Abhängigkeit anzugeben, möchte wohl ein schwieriges Problem seyn.

Wie sehr die Funkenbildung bei diesen Versuchen von der relativen und auch absoluten Gröfse der beiden Luftstrecken abhängt, läfst sich in recht anschaulicher Weise darthun, wenn man den gegenseitigen Abstand der Elektroden, also die Summe der beiden Luftstrecken constant läfst, und blofs ihr relatives Verhältnifs durch Verschieben des beweglichen Stativs verändert.

Setzt man zuvörderst die Spitzen mit einander in Berührung, und giebt den Kugeln einen gegenseitigen Abstand von etwa drei Zoll, so erhält man zwischen den letzteren die gewöhnlichen Funken.

Rückt man nun, durch Fortschieben des Stativs, die Spitzen etwas auseinander, auch nur eine halbe oder ganze

Linie, so verschwinden die Funken, und man erhält unter zischendem Geräusch in beiden Luftstrecken nur Büschel- und Glimmlicht.

Dasselbe ist auch der Fall bei fernerer Vergrößerung des Abstandes zwischen den Spitzen, bis dieser auf Etwas über zwei Zoll angewachsen, der Abstand zwischen den Kugeln also auf ungefähr einen Zoll herabgekommen ist. Dann treten wiederum helle Funken auf, und zwar, wie immer, in beiden Luftstrecken, zwischen den Spitzen noch hellere und compactere als zwischen den Kugeln.

Ueber diese Gränze hinaus verschwinden die Funken abermals, um einem zischenden Büschel Platz zu machen, und dieser hält sich bis endlich, durch das fortgesetzte Verschieben des Stativs, die Kugeln mit einander in Berührung kommen und folglich die eine Luftstrecke annullirt wird.

Dies ist der Vorgang, wenn, wie gesagt, die eine der Luftstrecken nur durch Spitzen, und die andere nur durch Kugeln begränzt ist. Dreht man das Stativ um 180° , so dafs in beiden Luftstrecken der Spitze eine Kugel gegenübersteht, so bekommt man in keinem Falle Funken, die Kugeln mögen positive oder negative Elektricität ausströmen.

Je nach der Gröfse der Kugeln und der Gröfse des gegenseitigen Abstandes, den man ihnen anfänglich giebt, wenn die Spitzen einander berühren, sind die Erscheinungen etwas verschieden, jedoch in ihrem Gange ähnlich. Je kleiner dieser anfängliche Abstand ist, desto mehr müssen die Spitzen auseinander gebracht werden, um die Funken zu vernichten.

Es macht auch im Allgemeinen keinen Unterschied, ob die durch Kugeln begränzte Luftstrecke auf Seite der negativen oder positiven Elektrode liegt.

Es ist indess zu bemerken, dafs wenn sie auf Seite der positiven Elektrode liegt, diese Elektrode um ein Gewisses kürzer gemacht ist als die negative, und der gegenseitige Abstand der Kugeln für den anfänglichen Fall, dafs die Spitzen sich berühren, eine gewisse Gröfse hat (etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll) die sonderbaren, bei Tageslicht kaum sichtbaren Funken

zum Vorschein kommen, welche neuerlichst Hr. Riefs entdeckt, und *schwache Funken* genannt hat¹⁾, die aber sogleich in hellleuchtende übergehen, so wie man den gegenseitigen Contact der Spitzen unterbricht.

Offenbar kann aus einer Spitze kein Funke hervorbrechen, wenn nicht zuvor das bekannte Zerstreuungsvermögen derselben auf irgend eine Weise unterdrückt worden ist. In den eben beschriebenen Versuchen mit zwei Luftstrecken, die man übrigens auch ohne Holtz'sche Maschine an einer gewöhnlich geladenen Leydner Flasche anstellen kann, wenn man derselben eine isolirte, abwärts in einer Kugel endende Nadel gegenüberstellt und dieser Kugel eine zweite, mit dem äußeren Belage verbundene Kugel nähert, wird diese Unterdrückung durch das plötzliche Ueberschlagen der Funken zwischen den Kugeln bewerkstelligt¹⁾.

Es giebt indess noch andere Methoden, die zu demselben Ziele führen. Eine der einfachsten und wirksamsten ist folgende:

Nachdem man bei der vorhin angewandten Vorrichtung die Luftstrecke zwischen den Kugeln annullirt hat, hält man eine Tafel von s. g. Kamm-Masse dicht vor der Nadelspitze, setzt die Maschine in Thätigkeit und zieht die Tafel hierauf rasch hinweg. Jedesmal wenn dieses geschieht, giebt die Nadel einen Funken, den ich auf diese Weise von mehr als drei Zoll Länge erhalten konnte, sobald sie die positive Elektrode bildete. Eine Glasscheibe, eine Holztafel, ja selbst eine isolirte Metallplatte wirkt ähnlich; nur muß sie immer

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 451.

2) Riefs erwähnt in seiner Elektrizitätslehre, Bd. II, S. 558, Versuche, die ein Hr. Musgrave i. J. 1778 auf Veranlassung des Streites über die vortheilhafteste Gestalt der Blitzableiter angestellt hat. Diese Versuche streifen insofern an die hier beschriebenen, als dabei zwei durch eine Luftstrecke getrennte Conductoren angewandt wurden, von denen der zweite Funken auf eine Spitze aussandte, wenn er solche von dem ersten erhielt. Von der Wirkung zwischen zwei Spitzen ist aber nicht die Rede, und ebensowenig wird die Abhängigkeit der Erscheinungen von der absoluten und relativen Größe beider Luftstrecken in Betracht gezogen. Die Musgrave'schen Versuche machen also die gegenwärtigen durchaus nicht überflüssig.

einige Augenblicke vor der Spitze verweilen, ein bloßes rasches Durchschlagen der Luftstrecke mit der Tafel ruft in der Regel keinen Funken hervor. Einleuchtend ist, daß bei diesem Verfahren, sowohl das Vorhalten der Tafel, als das rasche Fortziehen derselben zur Funkenbildung mitwirken muß, ersteres, indem es die Elektrizität auf der Spitze zurückhält, letzteres, indem es sie plötzlich der anziehenden Wirkung der gegenüberstehenden Elektrode aussetzt.

Schon das bloße ruhige Vorhalten der Tafel, ohne Fortziehen derselben, ruft Funken hervor, wenn sie dabei der Nadelspitze nahe ist und zugleich nicht mehr als höchstens ein Paar Zoll über die Linie hinausragt, welche die Spitze mit der gegenüberstehenden Elektrode verbinden würde. Es schlagen dann fortwährend Funken über den Rand, selbst bei einer Metallplatte, jedoch bei dieser schwieriger als bei den übrigen Tafeln.

Diese Methode, welche begreiflich auch auf die durch die gemeine Elektrisirmaschine vereinzelt geladene Flasche anwendbar ist, bietet demnach den zweiten oder, wenn man will, den dritten Fall dar, in welchem der von Saxtorph behandelte Satz nicht gültig ist.

Was übrigens in dem Bisherigen von den Flaschen-Entladungen gesagt ist, das gilt im Ganzen auch von den Entladungen, welche man bekommt, wenn man die Influenzmaschine mit großen Conductoren versieht. Nur muß man, da auf solchen Conductoren die Elektrizität keine Verdichtung erfährt, also starke Neigung zum Entweichen hat, die Elektroden in großen Kugeln (von 40 Mm. Durchmesser etwa) endigen lassen und wenigstens 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll auseinander ziehen. Sonst häuft sich wenig Elektrizität auf diesen Conductoren an und die Anwesenheit derselben hat nur geringen Einfluß auf die Entladungsweise zwischen den Elektroden, welche fast in derselben Form wie ohne sie erfolgt.

Unter den genannten Umständen aber bekommt man mit den Conductoren wahrhafte Funken, die sich gegen

Spit
Flas

herr
wel
bes
eina
ang
eina
com

XIV
7

In
Mitt
von
Zus
boë
hatt
der
des
tung
kros
unte
lich
nien
tieft
Rho
das
stall
anfa

1)

Spitzen genau so verhalten, wie die Entladungsfunken der Flaschen.

Man kann sie übrigens den Flaschenfunken beliebig nähern, wenn man sich der linsenförmigen Conductoren bedient, welche ich in den Monatsberichten von 1867 (S. 297) ¹⁾ beschrieben habe. Je näher man zwei solche Conductoren einander gegenüber aufstellt, je mehr man also den auf ihnen angehäuften Elektricitäten Gelegenheit giebt, verdichtend auf einander einzuwirken, desto mehr werden diese Funken den compacten Entladungsfunken der Flaschen ähnlich.

XIV. *Ueber Aetzfiguren und Asterismus am Doppelpath; von Dr. Heinrich Baumhauer.*

In einer im Decemberheft v. J. dieser Annalen enthaltenen Mittheilung gab ich an, daß geätzte Hauptrhomboëderflächen von Kalkspath zuweilen eine Structur zeigen, welche die Zusammensetzung des ganzen Krystalls aus kleinen Rhomboëdern erkennen lasse. Auf der beigefügten Abbildung hatten die kleinen Rhomboëder die Lage, daß eine Kante der hervortretenden Rhomboëderecken nach dem Scheiteleck des ganzen Krystalls gerichtet war. Fortgesetzte Beobachtungen haben mich nun gelehrt, daß dabei durch die mikroskopische Betrachtung eine kleine optische Täuschung untergelaufen ist. Die geätzten Flächen verhalten sich nämlich im durchfallenden Lichte wie die bekannten Lithophanien, wobei das Vertiefte erhaben und das Erhabene vertieft erscheint. Es liegen also die als erhöht betrachteten Rhomboëderecken in Wirklichkeit vertieft, wodurch sich das wahre Structurbild gegen den Scheitel des ganzen Krystalles einfach umkehrt. Die vertieften Ecken entstehen aus anfangs gebildeten dreiseitigen Vertiefungen. Daraus erklärt

1) Diese Ann. Bd. 132, S. 132.

sich auch leicht, weshalb der Asterismus unter beiden Structurverhältnissen wesentlich derselbe ist.

Etwas Bestimmtes über die relative Lage der hervorstehenden Ecken anzugeben, ist zum mindesten sehr schwer. Die Concentration der Säure und die Dauer ihrer Einwirkung sind nämlich von Einfluß auf die Winkel derselben, so daß, abgesehen von den optischen Schwierigkeiten, eine krystallographische Bestimmung fast unmöglich erscheint.

In einem der folgenden Hefte werde ich die Resultate meiner weiteren Untersuchungen über Aetzfiguren und Asterismus mittheilen.

XV. *Ueber eine neue fluorescirende Substanz;* *von John Parnell.*

(*Phil. Magaz.* 1869, August p. 137.)

Wenn Anilin mit Quecksilberchlorid erhitzt wird, so bildet sich, außer Anilinroth, in nicht unbeträchtlicher Menge eine Substanz, welche eine so merkwürdige Fluorescenz besitzt, daß ich, da ich noch keine Notiz über sie habe finden können, nur glauben kann, sie sey bisher unbeachtet geblieben. Die durch den erwähnten Proceß erhaltene rohe Masse, zerrieben, mit Wasser gemischt und mit Aether gewaschen, giebt eine ätherische Lösung, welche im concentrirten Zustand eine Fluorescenz zeigt, die, glaube ich, von der keines bekannten Körpers übertroffen wird¹⁾. Auf diese Weise backt jedoch die Substanz leicht zusammen, so daß es schwer hält die besagte Substanz, welche ich *Fluoranolin* nennen will, vollständig auszuziehen. Eine bessere Methode scheint die zu seyn, daß man die rohe Masse

1) Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, die neue grün fluorescirende Flüssigkeit zu untersuchen, welche kürzlich Hr. Würtz durch einen ganz anderen Proceß erhalten hat.

in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst, Ammoniak in Ueberschufs hinzusetzt, und dann mit Aether wäscht. Die so erhaltene ätherische Lösung muß wiederholt mit Wasser gewaschen werden, bis das Waschwasser nicht mehr nelkenroth wird. So gereinigt besitzt sie eine grünlich gelbe Farbe und zeigt eine grüne Fluorescenz. Läßt man sie freiwillig eintrocknen, so besteht der Rückstand aus zwei amorphen Substanzen, einer rothen und einer orangefarbenen, welcher letzterer die Fluorescenz anzugehören scheint. Es ist mir bisher nicht gelungen, die rothe Substanz vollständig zu entfernen, allein es glückt in großem Maasse, wenn man die ätherische Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wäscht (welche das rohe Fluoranilin vollständig auszieht), mit Zink reducirt, Ammoniak in Ueberschufs zusetzt, mit Aether auszieht, und erforderlichenfalls den Proceß wiederholt. Aus Anilinroth, welches die HH. Maule und Nicholson durch einen mir unbekannten Proceß dargestellt hatten, wurden an 10 Proc. rohes Fluoranilin gewonnen. Wenn man die ätherische Lösung des Fluoranilins freiwillig verdunsten läßt, bis aller Aether davon gegangen ist, und sie dann im Wasserbade erhitzt, um den kleinen Rückstand von Wasser auszutreiben, so entwickelt sich ein starker Pfeffermünz-Geruch. Verstärkt man die Hitze, so verflüchtigt sich eine Substanz, die zu einer dunkelbraunen, in Aether unlöslichen Masse erstarrt, und bei noch fernerer Erhitzung entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure.

Das Fluoranilin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem jedoch etwas löslich, und fällt beim Erkalten daraus nieder. Es ist löslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure (zur Unterscheidung von Chrysanilin) Schwefelsäure und Essigsäure, fluorescirende Lösungen mit ihnen bildend; es wird nicht vom Schwefel-Ammonium angegriffen, aber ein wenig von unterchlorigsaurem Kalk. Die alkoholische Lösung ist viel dunkler als die ätherische, und nicht so fluorescirend; allein ein Zusatz von Alkohol zu einer Lösung des Fluoranilin in Chlorwasserstoffsäure verstärkt

die Fluorescenz; und in der That wurde ich zuerst auf diese Substanz aufmerksam, als ich jene Säure zu einer alkoholischen Lösung von Anilinroth hinzusetzte. Die Fluorescenz dieser Substanz ist sehr merkwürdig. Wenn ein durch eine Quarzlinse konisch gemachtes Bündel Sonnenlicht auf eine concentrirte ätherische Lösung geworfen wird, so werden alle Strahlen, welche Fluorescenz zu entwickeln vermögen, an der Oberfläche absorbirt, so daß kein Lichtkegel in der Flüssigkeit sichtbar ist; allein in einer verdünnten Lösung entsteht ein glänzender grüner Kegel. Die Farben der ätherischen Lösung und deren Fluorescenz haben eine merkwürdige Aehnlichkeit mit denen des Uranglases, jedoch mit dem Unterschied, daß, wenn man das Fluorescenzlicht in einem Spectroskop untersucht, das Spectrum des Fluoranolins sich continuirlich erweist, während bekanntlich das des Uranglases discontinuirlich ist.

Nachschrift.

Seit der Abfassung des obigen Aufsatzes hat der Verf. in dem mit Zinnchlorid dargestellten Anilinroth eine andere dem Fluoranolin verwandte fluorescirende Substanz entdeckt. Das Fluorescenzspectrum besteht aus Roth, einer sehr hellen grünen Zone und nur etwas Blau. Für das unbewaffnete Auge hat die Fluorescenz eine kalte blaue Farbe.